

SÉRIE A, N° 1271

N° D'ORDRE :

2140

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

H. VOLKRINGER

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure,
Agrégré de l'Université.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES SPECTRES CONTINUS ET DES SPECTRES
DE BANDES DES VAPEURS DE MERCURE ET DE
ZINC.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **7** Juillet 1930 devant la Commission d'examen.

MM. URBAIN..... *Président.*

FABRY..... } *Examineurs.*
DARMOIS.... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1271

N° D'ORDRE :

2140

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

H. VOLKRINGER

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure,
Agrégré de l'Université.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES SPECTRES CONTINUS ET DES SPECTRES
DE BANDES DES VAPEURS DE MERCURE ET DE
ZINC.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1930** devant la Commission d'examen.

MM. URBAIN..... *Président.*

FABRY.....
DARMOIS.... } *Examinateurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

<i>Profess. honoraires</i> ..	}	A. JOANNIS.	A. FERNBACH.
		H. LE CHATELIER.	A. LEDUC.
		H. LEBESGUE.	E. HEROUARD.

Professeurs

ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
G. URBAIN.....	Chimie générale.
ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
L. MARCHIS.....	Aviation.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY....	Physique.
CHARLES PÉREZ....	Zoologie.
LÉON BERTRAND....	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..	Botanique.
P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
G. JULIA.....	Mathématiques générales.
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.
HENRI VILLAT....	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN..	Théories physiques.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
E. ESCLANGON....	Astronomie.



E. PÉCHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.)	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. GUICHARD....	Chimie minérale.	M. JAVILLIER....	Chimie biologique.
A. GUILLET.....	Physique.	A. DUFOUR.....	Physique (P.C.N.).
A. MAUGUIN....	Minéralogie.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM	Botanique.		
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	ROBERT-LÉVY...	Zoologie.
G. DEREIMS....	Géologie.	L. DUNOYER....	Optique appliquée.
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. GUILLIERMOND	Botanique (P.C.N.).
H. BENARD.....	Physique (P.C.N.).	A. DEBIERNE....	Radioactivité.
E. DARMOIS....	Physique.	M. FRECHET....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
G. BRUHAT.....	Physique.		
H. MOUTON....	Chimie physique.		

Secrétaire..... A. PACAUD

A LA MÉMOIRE

DE MA MÈRE

A Monsieur CHARLES FABRY

Membre de l'Institut

Hommage de respectueuse reconnaissance.

ÉTUDE DES SPECTRES CONTINUS ET DES SPECTRES DE BANDES DES VAPEURS DE MERCURE ET DE ZINC

Par H. VOLKRINGER.

INTRODUCTION

Il est actuellement certain que les solides et les liquides ne sont pas seuls à fournir des spectres continus d'émission et d'absorption. Les gaz et les vapeurs, sous certaines conditions, peuvent également fournir des spectres continus tant en absorption qu'en émission.

Dans ce travail, j'ai essayé d'apporter une contribution à l'étude des spectres continus d'émission fournis par la vapeur de mercure et par la vapeur de zinc, et j'ai donné quelques indications sur les spectres de bandes observés au cours de ces recherches.

La première partie se rapporte à l'étude du spectre d'émission obtenue avec la vapeur de mercure.

Le premier chapitre contient la description du dispositif expérimental. Les trois chapitres suivants sont consacrés à l'étude qualitative et à l'étude quantitative.

Dans la deuxième partie, un chapitre se rapporte à l'étude du spectre d'émission de la vapeur de zinc. Enfin dans un dernier chapitre sont indiquées diverses observations faites grâce à l'emploi de tubes à décharges sans électrodes.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de M. Fabry,

à la Sorbonne. Je suis heureux d'exprimer toute ma gratitude à M. Fabry, qui a bien voulu s'intéresser particulièrement à mon travail, et m'aider de ses précieux conseils.

Je demande également à M. Darmois et à M. L. Bloch de trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour tous les renseignements qu'ils ont bien voulu me donner

PREMIÈRE PARTIE

SPECTRES CONTINUS ET SPECTRES DE BANDES D'ÉMISSION DE LA VAPEUR DE MERCURE

CHAPITRE I

Dispositif expérimental.

1. — Le spectre continu fourni par la vapeur de mercure est un des plus anciennement connu. Il fut observé notamment par Warburg dès 1890. Depuis, de très nombreux mémoires ont été publiés sur cette question. Sans en donner une énumération complète, nous allons indiquer succinctement les principaux procédés qui permettent d'obtenir le spectre continu d'émission.

D'une façon générale, on peut admettre que l'on obtient un spectre continu d'émission en excitant de la vapeur de mercure chauffée vers 200° à condition que le procédé d'excitation employé ne soit pas trop violent.

Les procédés qui ont été effectivement utilisés par les divers auteurs peuvent se classer en un petit nombre de groupes.

2. — Divers procédés d'obtention du spectre continu.

1° FLUORESCENCE DE LA VAPEUR DE MERCURE. — Ce procédé, utilisé par de très nombreux expérimentateurs, consiste à faire tomber un rayonnement sur de la vapeur de mercure. Si la vapeur de mercure est en train de distiller, on observe

alors un spectre continu présentant un maximum dans la région verte du spectre visible, divers maxima dans l'ultra-violet et s'arrêtant brusquement au voisinage de la raie de résonance $\lambda = 2\,537\text{ \AA}$.

On peut utiliser à cet effet soit le rayonnement produit par une étincelle entre électrodes métalliques (Al, Pb-Cd, Zn-Cd), comme le firent W. N. Hartley (1), J. S. Van der Lin-gen (2) et R. W. Wood (4); Lord Rayleigh (3), P. Prings-heim et A. Terenin (5); soit le rayonnement émis par un arc à mercure (F. S. Phillips (6), J. Franck et W. Gro-trian (7), F. G. Houtermans) (8).

Ces auteurs montrèrent en particulier que la radiation $\lambda = 2\,537\text{ \AA}$ suffit pour donner naissance au spectre continu.

Enfin, Lord Rayleigh (9) utilisa comme source excitatrice le spectre continu de l'hydrogène.

2° CHOCs ÉLECTRONIQUES. — Les recherches précédentes ont fait apparaître le rôle fondamental joué dans la production du spectre continu par la raie $\lambda = 2\,537\text{ \AA}$. Elles sont à rappro-cher des expériences de Grotrian (10), qui obtint ce spectre con-tinu en excitant, par chocs électroniques, de la vapeur de mercure chauffée au voisinage de 200° . Le potentiel nécessaire pour voir apparaître le spectre continu est 4,90 volts, très voisin, comme on voit (peut-être même identique aux erreurs d'expérience près) du potentiel de résonance 4,86 volts.

3° DÉCHARGES ÉLECTRIQUES DANS LA VAPEUR DE MERCURE. — Un procédé très simple pour obtenir le spectre continu du mercure, consiste à utiliser un tube à décharges, contenant de la vapeur de mercure. Si l'on prend soin de chauffer le tube, et surtout si le mercure distille, l'expérience prouve qu'avec une densité de vapeur suffisante (correspondant à la tension maxima du mercure vers 200°) on obtient un spectre continu, tout à fait analogue à celui observé par les deux autres pro-cédés [J. Stark et G. Wendt (11), Lord Rayleigh (12), Child (13), Déjardin (14)].

4° EXCITATION DE LA VAPEUR DE MERCURE PAR DÉCHARGES SANS ÉLECTRODES. — D'autres expérimentateurs, parmi lesquels J. Kowalski (15), J. K. Robertson (16), Balasse (18), Déjardin (14), J. K. Robertson, K. A. Mac Kinnon et W. H. Zinn (17) ont employé l'excitation de la vapeur de mercure par décharges sans électrodes. Nous aurons l'occasion de revenir plus en détail sur ce mode d'excitation. Indiquons seulement qu'il est lui aussi susceptible de fournir un spectre continu.

5° ELECTRIFICATION PAR FROTTEMENT. — Enfin, un procédé d'obtention qui a été utilisé par Franck et Grotrian (7), puis par Duffieux (19), consiste à prendre un récipient vide et sec, contenant uniquement une large goutte de mercure. Par simple agitation, on peut observer aux points de contact du mercure et des parois, une luminescence de la vapeur. Si la température de l'ensemble est voisine de 120° , on retrouve le spectre continu.

Les résultats obtenus par ces diverses méthodes sont sensiblement identiques et il est certain (sauf parfois avec la décharge sans électrodes) que les auteurs avaient devant les yeux le même spectre continu. Il importe toutefois de remarquer que l'intensité relative des diverses parties de ce spectre dépend des conditions de l'expérience et que certaines parties (Bande $\lambda = 2\,345\text{ \AA}$. notamment) peuvent être complètement absentes. Le cas de la décharge sans électrodes doit être mis un peu à part. Les auteurs ne sont pas d'accord. On dispose alors, en effet, d'un mode d'excitation très puissant, et nous verrons qu'il y a lieu de signaler l'existence de deux spectres continus que nous pensons être d'origines essentiellement différentes.

3. Appareils dispersifs. — Les appareils dispersifs que j'ai utilisés ont été des spectroscopes et spectrographes à prismes.

Pour avoir une vue d'ensemble d'un phénomène, j'em-

ployais le spectrographe Hilger petit modèle à un prisme de quartz et de 25 cm. de distance focale.

L'étude de détail a ensuite été faite à l'aide des appareils suivants :

Pour la région visible, un spectrographe à deux prismes de flint de 60°, chacun 5 cm. de hauteur et 6 cm. de largeur. Les lentilles achromatiques du collimateur et de la chambre photographique avaient 6 cm. de diamètre et 50 cm. de distance focale. Dans ces conditions, la dispersion moyenne entre $\lambda = 4300 \text{ \AA.}$ et $\lambda = 5400 \text{ \AA.}$ était, sur la plaque, de 38 angstroms par millimètre.

L'étude de la région ultra-violette a été faite en employant soit un spectrographe de 1 m. de distance focale à deux prismes de quartz de 60°, soit un spectrographe de 50 cm. de distance focale ayant deux prismes de quartz de 60°.

C'est ce dernier appareil, plus lumineux, qui fut utilisé le plus souvent et en particulier dans les mesures quantitatives. Les deux lentilles sont l'une en quartz droit, l'autre en quartz gauche. Les prismes sont également l'un en quartz droit, l'autre en quartz gauche. Ils sont taillés de telle sorte que l'axe est perpendiculaire à leur plan bissecteur. Ils ont 3 cm. 5 de largeur et 4 cm. de hauteur. La dispersion de cet instrument est alors de 25 angströms par millimètre dans la région $\lambda = 3500 \text{ \AA.}$ et de 9 angströms par millimètre dans la région $\lambda = 2600 \text{ \AA.}$ L'un des prismes est solidaire de la chambre, l'autre du collimateur. Le réglage était tel que la radiation moyenne se propageait suivant l'axe du cristal. Le réglage du collimateur était fait par le calcul et le réglage de la chambre par tâtonnements.

4. Source d'émission. — Parmi tous les procédés connus permettant d'obtenir le spectre continu du mercure, j'ai utilisé l'excitation de la vapeur de mercure par décharges sans électrodes.

Le grand inconvénient qu'il y a à utiliser ce procédé est

d'opérer dans des conditions électriques mal définies. Or par suite de la répartition, en général mal connue, des charges à l'intérieur du gaz, cet inconvénient existe également avec la plupart des autres méthodes. Avec la décharge sans électrodes, si le tube est entièrement plongé dans un four, le seul facteur qui n'est pas identique en tous points est le régime électrique ⁽¹⁾, mais il y a une symétrie suivant l'axe, ce qui permet, en formant l'image du tube sur la fente du spectrographe, d'obtenir en un point déterminé du cliché, un phénomène à peu près pur.

En outre, ce procédé a le grand avantage de permettre d'opérer dans des conditions de pureté chimiques aussi parfaites que possible, ce qui est beaucoup plus difficilement réalisable lorsqu'on emploie un tube à électrodes. Or certaines impuretés, même en petite quantité donne naissance à des spectres de bandes. On obtient, par exemple, avec des traces d'hydrogène, un spectre de bandes qu'il y a lieu d'attribuer à la formation d'une molécule mercure-hydrogène. De plus, même lorsque le gaz ajouté semble inerte, l'expérience montre que l'intensité du spectre continu peut beaucoup varier et les auteurs ne sont pas d'accord sur l'importance de cette variation (influence des chocs). C'est pourquoi il a toujours été apporté une grande attention à la préparation et à la purification de ces tubes.

5. Préparation du tube. — Les tubes utilisés avaient une longueur AB de 12 cm. environ, et un diamètre de 3 cm. Ils étaient en silice fondue transparente, et, à leurs extrémités, étaient soudés deux disques de même matière optiquement plans.

Au voisinage d'une extrémité était soudé un tube CD ayant la forme indiquée sur la figure. En E ce tube était fixé au moyen de piceine à une installation de vide.

(1) En laissant de côté l'influence possible des parois.

Une pompe à huile, modèle Gaiffe-Gallot et Pilon, produisait un vide qui atteignait normalement 20 μ . Ce vide servait de vide préliminaire à une pompe à diffusion de vapeur de mercure à la suite de laquelle était fixée le tube à vider par l'intermédiaire de deux pièges à air liquide. Ces deux pièges, qui n'étaient pas indispensables dans le cas où le tube AB devait contenir du mercure, étaient absolument nécessaires si AB devait contenir du zinc ou du cadmium. Ils ont été utilisés néanmoins dans le cas du mercure; l'expérience ayant montré que la purification était plus facile et que, notamment, ils complétaient l'action desséchante du P_2O_5 contenu dans une nacelle.

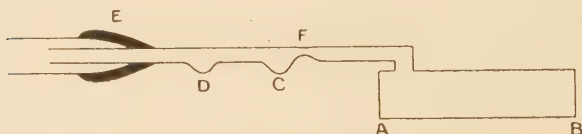


Fig. 1.

Les pressions étaient mesurées au moyen d'une jauge de MacLeod donnant, sans difficulté, le dixième de micron. En réalité, dans toutes les expériences, le tube a été détaché quand le mercure restait adhérent à la jauge. Sans pouvoir préciser la grandeur de la pression résiduelle, on peut affirmer qu'elle ne dépassait pas le $1/100^e$ de μ .

Au moyen de deux fils de platine, soudés en deux points de la canalisation on pouvait s'assurer que la décharge d'une bobine ne passait plus.

Toutes les pièces de la canalisation en pyrex ou cristal ont été nettoyées avec soin au mélange chromique et rincées ensuite plusieurs fois à l'eau distillée avant le montage. Ce nettoyage a été effectué plusieurs fois au cours des recherches. Ceci fait, le tube AB préalablement nettoyé était fixé en E à la canalisation de vide au moyen de picéine. Il contenait

en D une large goutte de mercure fraîchement distillé, ED étant entouré d'un réfrigérant à circulation d'eau, on introduisait ABC dans un four électrique.

On faisait alors le vide pendant 6 à 7 heures, le four étant au rouge vif et les pièges P et P' étant entourés d'air liquide pendant les dernières heures seulement, de façon à éviter une trop forte distillation de D en P.

Le four étant ensuite retiré et le tube AB étant refroidi, on faisait distiller le mercure de D en C : une fois en C, le mercure était distillé à nouveau, on entraînait les produits de tête en D, la partie moyenne de la distillation en AB, et on laissait en C les produits de queue.

Au moyen du chalumeau, on séparait en F le tube AB qui ne devait plus contenir qu'une goutte de mercure, en présence de sa vapeur saturante.

6. Dispositif d'excitation. — Le tube était alors entouré de papier d'amiante et d'une douzaine de spires de fil de cuivre de 2 mm. de diamètre, fixées aux extrémités du tube au moyen de colliers.

Par l'intermédiaire de cales d'amiante, ce tube était ensuite placé suivant l'axe d'un four électrique.

Ce four avait 7 cm. de diamètre intérieur et 28 cm. de longueur. Les spires chauffantes avaient été reserrées aux extrémités de façon à compenser la déperdition de chaleur par les deux bouts. La température était alors à peu près uniforme dans toute la partie du four utilisée.

Une extrémité était fermée par une plaque d'amiante. A l'autre extrémité se trouvait une plaque d'amiante percée d'une ouverture obturée par une lame de quartz à faces parallèles.

Comme nous le verrons, la nature du spectre du mercure varie beaucoup avec la température. Les poses atteignant en général plusieurs heures, il était nécessaire que la température restât constante pendant ce laps de temps. Dans ce but,

j'ai toujours laissé l'équilibre thermique s'établir pendant plusieurs heures avant de prendre les clichés.

Dans les expériences faites avec les tubes contenant de la vapeur saturante de mercure, la température n'a jamais dépassé 400° , et était mesurée au moyen d'un thermomètre placé près du tube.

Aux bornes A et B du secondaire d'un transformateur était relié, d'une part l'enroulement du tube T par l'intermédiaire

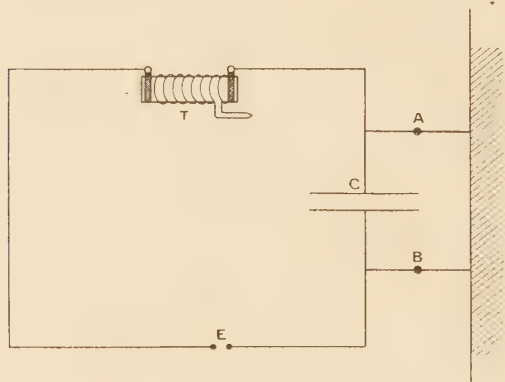


Fig. 2.

d'une étincelle E de longueur réglable, d'autre part les armatures de plusieurs condensateurs dont la capacité totale était de $8/1\,000^e$ de μf .

Le secondaire du transformateur chargeait les condensateurs C. Ceux-ci se déchargeaient dans le circuit TCE dès que la différence de potentiel permettait le passage de l'étincelle en E. La période propre de ce circuit oscillant correspondait à une longueur d'onde de 425 m. mesurée à l'onde-mètre.

En général le primaire de la bobine était alimenté par du courant alternatif à 110 volts. Dans certaines expériences on a utilisé dans le primaire de la bobine du courant continu

interrompu à l'aide d'un interrupteur à mercure. Les résultats sont identiques. Le passage du courant de haute fréquence dans le circuit donne naissance à un champ alternatif à l'intérieur du tube et, si les conditions sont favorables, provoque l'illumination de la vapeur contenue dans ce tube.

CHAPITRE II

Divers aspects de la luminescence du tube.

1. — Avec l'installation dont je disposais, il m'a été impossible d'obtenir à froid l'illumination du tube, même en utilisant une puissance de l'ordre de 800 watts, et une étincelle E de 10 à 12 mm. En élevant la température on constate que l'illumination devient possible vers 70°. Elle se fait tout d'abord par à-coups. La lumière est blanche et d'un très grand éclat. La pression est alors de 0 mm. 05 environ. Pour une température un peu plus élevée, le tube présente, de façon continue, l'apparence d'une source blanche de grand éclat. Ce régime que nous appellerons *régime de grand éclat* persiste jusque vers 130°-140° (pression maxima 1 mm. 2) : température au voisinage de laquelle il se produit une brusque modification. L'éclat diminue considérablement et le tube prend une teinte bleu vert. La teinte verte s'accroît lorsque la température augmente. A 220° le tube est franchement vert (pression 32 mm.). On a alors ce que nous dénommons : *le régime de faible éclat*. Si on élève la température, au voisinage de 300° l'illumination du tube n'est plus possible (pression 150 mm.). Mais on n'obtient pas cette extinction de façon brusque, et, si nous chauffons le tube à partir de 220°, nous constatons, vers 260°, une modification dans l'uniformité d'éclat du tube (éclat d'ailleurs assez faible). Certaines parties du tube cessent de s'illuminer avant les autres. En général, les régions du tube qui s'éteignent les dernières sont : la partie centrale et les régions voisines des parois. Les parties lumineuses forment alors

une barre centrale coïncidant avec l'axe du tube et une gaine lumineuse cylindrique voisine des parois. Ceci est dû à la répartition non uniforme du champ électrique à l'intérieur du tube, et, peut-être aussi, à un effet catalytique des parois : quelquefois la partie annulaire subsiste seule. Dans certaines conditions (pression assez élevée), on peut concentrer la lumière, soit au centre du tube, soit le long des parois en modifiant seulement l'excitation électrique.

Tous ces phénomènes seraient peut-être à rapprocher des stries alternativement brillantes et obscures obtenues dans les décharges des tubes à électrodes.

Avec mon dispositif électrique, l'illumination du tube devenait impossible dès que la température atteignait 280° environ.

Toutes ces températures sont surtout données à titre d'indication et dépendent, en fait, légèrement des conditions électriques (longueur d'étincelle, self, capacités) mais l'allure du phénomène est toujours la même.

2. Divers spectres obtenus. — A ces modifications d'apparence de la source lumineuse, correspondent des modifications de son spectre. Pour les étudier j'ai projeté au moyen d'un achromat, l'image du tube sur la fente du spectrographe. Pour la région visible j'ai utilisé un achromat crown flint, et un achromat quartz fluorine pour la région ultraviolette.

L'étude des spectres obtenus pour des régions différentes a fourni les résultats suivants :

3. Régime de grand éclat. — Le régime de grand éclat (température comprise entre 70° et 130°) fournit un spectre très riche en raies. Il comprend les raies d'arcs et de nombreuses raies appartenant aux divers spectres d'étincelles ; ces dernières disparaissent graduellement quand la température s'élève. Certaines, qui sont encore visibles sur des clichés

pris à 80° , ont disparu à 120° . Il faut pour les faire réapparaître augmenter l'excitation électrique (longueur d'étincelles de l'éclateur). J'ai retrouvé les résultats observés par M. M. Bloch (20), de l'existence de raies n'apparaissant que sur les bords, ou subissant, en ces points, des accroissements considérables d'intensité. Cela doit évidemment être attribué à la répartition non uniforme du champ à l'intérieur du tube. On en a une autre preuve dans le fait qu'avec une forte excitation le champ maximum devient en certains points du tube, assez intense, pour provoquer l'effet Stark de diverses raies. Ces raies peuvent alors s'élargir notablement. Il y aurait là un moyen de remédier, au moins en partie, au grand inconvénient de l'emploi de décharges sans électrodes : à savoir l'absence de données sur la répartition du champ électrique à l'intérieur du tube. On peut montrer, en effet, en utilisant par exemple des ondes stationnaires électromagnétiques de très courte longueur d'onde, que l'illumination du gaz est provoquée par les variations du champ électrique et non du champ magnétique. Dès lors, en mesurant auparavant et par d'autres procédés, l'élargissement d'une raie déterminée, en fonction du champ électrique où se trouve placé l'atome qui émet, on pourrait ensuite, dans la décharge sans électrodes, utiliser cet effet Stark pour la mesure des champs. Les résultats dépendraient certainement du régime électrique employé et de la densité du gaz à l'intérieur du tube.

Ces faits doivent tenir à la répartition de couches d'ions à l'intérieur du tube et à leur mouvement sous l'influence des variations du champ électrique et du champ magnétique.

Quoi qu'il en soit, l'axe du tube est un axe de symétrie pour le phénomène.

Un autre phénomène qui accompagne le « régime de grand éclat » est l'apparition dans les parties les plus excitées du tube d'un fond continu qui s'étend depuis l'extrême ultra-violet jusqu'à la région visible. Pour l'obtenir dans les

meilleures conditions, il faut une excitation électrique énergique et une température de l'ordre de 100° . Cette température est donnée à titre d'indication car, même avec des poses d'environ une minute (qui sont largement suffisantes), la température du tube a déjà notablement variée ⁽¹⁾. Ce spectre continu se détache alors comme un fond continu sur le spectre très riche en raies d'arc et d'étincelles. Il a été signalé par divers auteurs comme gênant la mesure des longueurs d'onde des raies, et c'est lui qui a été observé par M. Balasse (21). C'est ce spectre qui est à rapprocher de ceux de tous les autres éléments signalés par ce dernier auteur, et que j'ai moi-même retrouvé dans la décharge sans électrodes avec le zinc et le cadmium. Il est aussi à rapprocher du spectre analogue obtenu par Esclangon (22) avec le cadmium et des spectres continus obtenus à l'aide de fils explosés. Il n'a aucun rapport avec le spectre de fluorescence; on s'en rend facilement compte avec la décharge sans électrodes qui permet d'obtenir les deux. L'allure est absolument différente et les conditions de production aussi : forte densité de vapeur, faible excitation pour le spectre analogue au spectre de fluorescence, et au contraire, faible densité de vapeur et forte excitation dans l'autre cas.

Les clichés montrent qu'on peut obtenir le spectre sans constater le raccordement des raies E_1 et E_2 signalé par Balasse (21). Il est possible que l'élargissement des raies qui donne l'impression de ce raccordement soit dû à l'effet Stark et les recherches de M. Balasse montreraient qu'il existe un lien entre l'apparition de l'effet Stark et les séries E_1 et E_2 .

La répartition de l'intensité dans ce spectre en fonction de la longueur d'onde varie avec l'excitation électrique (capacité, longueur de l'étincelle) et avec la densité de la vapeur, *même dans les limites où a lieu le régime de grand éclat.*

Une série d'expériences qualitatives faites en variant les

(1) Voir plus loin.

conditions de production de ce spectre continu correspondant au régime de grand éclat, m'ont conduit aux conclusions suivantes :

Si nous sommes à une très faible densité de vapeur, c'est-à-dire à une pression voisine de la tension maxima à 90° , les conditions électriques ne semblent pas modifier la répartition de l'énergie dans ce spectre continu. Ce dernier apparaît comme un fond continu assez faible, renforcé simplement au voisinage de certaines raies. La comparaison avec d'autres raies aussi intenses permet d'affirmer qu'il n'y a pas là un phénomène de halo ou de diffusion (les plaques que j'employais étaient des plaques Lumière micro et micro-panchro à grains très fins qui rendent la diffusion pratiquement très faible). Il n'y a pas là un raccord au fond continu, mais comme une bande étroite qui encadre certaines raies.

Ce spectre s'étend depuis le visible jusqu'au voisinage de $\lambda = 2\,000\text{ \AA}$. et en particulier ne présente pas d'anomalie au voisinage de la raie de résonnance.

Il semble que l'on puisse l'attribuer, comme cela a été suggéré, à des électrons libres possédant une énergie arbitraire W_a qui tombant sur l'orbite de rang n posséderaient alors une énergie W_n et pendant la transformation émettraient un rayonnement de fréquence ν tel que $h\nu = W_a - W_n$.

Il faut dire, en toute sincérité, que les arguments que l'on peut fournir en faveur de cette théorie sont assez faibles. En particulier le renforcement de l'intensité du spectre continu au voisinage des raies, devrait être nettement dissymétrique : ce qui n'est pas toujours le cas.

Si on augmente la pression jusqu'à atteindre celle correspondant à la tension maxima à 110° , les conditions électriques ont alors une influence. Les choses restent identiques à ce qu'elles étaient précédemment si l'excitation est forte (étincelles 10 mm.) Toutefois le spectre continu est plus intense (à cause probablement du plus grand nombre de molécules excitées). Mais si l'excitation est moins forte (étincelles

7¹ mm.) on se trouve en présence de spectres continus d'une allure et probablement d'une nature différentes.

Le spectre de raies est moins riche en raies d'atomes ionisés, le fond continu décroît beaucoup au voisinage de $\lambda = 2\,700, 2\,800\text{ \AA}$.

Ainsi que le montre l'enregistrement reproduit fig. (3). Il présente de plus pour $\lambda = 2\,537\text{ \AA}$ et pour $\lambda = 2\,265\text{ \AA}$

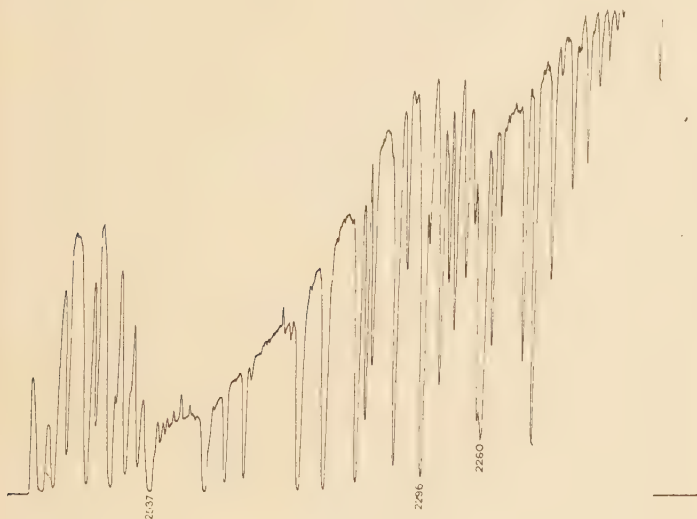


Fig. 3.

une dissymétrie très nette. Ce spectre continu se présente alors sous la forme d'une bande qui croît brusquement de $\lambda = 2\,580\text{ \AA}$ environ à $\lambda = 2\,537\text{ \AA}$ et décroît ensuite lentement vers les courtes longueurs d'onde. A cette bande vient s'ajouter une bande ayant même allure débutant au voisinage de $\lambda = 2\,296\text{ \AA}$ ayant un maximum net pour $\lambda = 2\,265\text{ \AA}$ et décroissant lentement vers l'ultra-violet (Voir planche I, spectre A).

Il est très remarquable qu'un de ces maxima soit très voisin de la raie défendue $1^1S_0-1^3P_2$ ($2\,270$) tandis que l'autre

se trouve à la raie de résonance. Ils s'étendent vers les courtes longueurs d'onde étant ainsi analogues aux spectres continus observés aux limites de série dans le cas des rayons X et dans le cas de certains spectres d'absorption.

La fig. (3) représente l'enregistrement microphotométrique d'un de ces clichés.

L'existence de ces deux spectres continus est liée à l'apparition de raies qui semblent faire partie de bandes, et que l'on voit sur l'enregistrement immédiatement à droite de $\lambda = 2537 \text{ \AA}$.

Il est probable que l'on se trouve en présence d'un spectre d'origine moléculaire. La molécule étant très peu stable. Une forte excitation fait disparaître ce spectre de même qu'une diminution de pression. Nous verrons qu'il en est encore de même si l'on augmente la pression.

4. Régime de faible éclat. — Si on élève la température, les raies d'atomes une ou deux fois ionisés disparaissent. Elles ne disparaissent pas toutes en même temps. Cependant un changement brusque se produit toujours entre 120° et 140° (pression voisine de 1 mm.). La température exacte dépend du régime électrique. En d'autres termes, à ces températures, les deux régimes (régime de grand éclat, et régime de faible éclat) peuvent exister. A faible excitation on a une lueur vert-violet, à forte excitation une lumière blanche éclatante. Le passage de l'une à l'autre est toujours brusque.

Lorsque l'intensité est faible, les spectrogrammes montrent que le spectre d'étincelles a presque entièrement disparu. Seules quelques raies subsistent au bord du tube. Ce sont, en quelque sorte, les raies ultimes de l'atome ionisé. Pour une température un peu supérieure elles disparaissent à leur tour. Le spectre de raies est alors le spectre d'arc. Mais il commence à apparaître un nouveau spectre continu que nous allons décrire.

Ce spectre continu a une allure absolument différente du spectre continu obtenu simultanément avec les spectres d'étincelles.

Très faible tout d'abord, il se présente sous la forme d'une bande étroite vers $\lambda = 0 \mu 2540$. Une autre large bande s'étend de $\lambda = 0 \mu 300$ à $\lambda = 0 \mu 360$ avec un maximum pour $\lambda = 0 \mu 336$. Dans la partie visible une bande présentant un maximum pour $\lambda = 0 \mu 512$ s'étend d'environ $\lambda = 0 \mu 45$ à $\lambda = 0 \mu 6$.

Quand la densité de vapeur augmente, ce spectre continu s'étend vers le rouge, son intensité générale croît, les diverses bandes s'élargissent sauf la bande étroite $\lambda = 0 \mu 2540$ qui semble conserver une largeur constante, et un nouveau maximum apparaît vers $\lambda = 0 \mu 265$. Le spectre garde alors cette apparence jusqu'à ce que la densité de vapeur du mercure soit telle que l'excitation devienne impossible.

L'intensité générale est maxima pour les températures voisines de 240° . La tension de vapeur du mercure est de 5 à 6 cm. Le cliché B reproduit planche I montre l'ensemble de ce spectre obtenu avec un spectrographe Hilger petit modèle. Le cliché C planche I représente uniquement la partie visible de ce spectre prise avec un spectrographe à 2 prismes de flint et 50 cm. de distance focale.

On se trouve alors en présence du spectre continu observé par de nombreux expérimentateurs. Le mode d'excitation employée, montre qu'on peut l'obtenir sans qu'il y ait distillation de vapeur. Il s'étend sans discontinuité depuis le rouge jusqu'au voisinage de la raie de résonance $\lambda = 0 \mu 2537$. Il semble formé d'une série de bandes empiétant les unes sur les autres, et que, pour plus de clarté, nous désignerons par les longueurs d'onde de leur maxima :

- a) La bande $\lambda = 0 \mu 2540$
- b) — $\lambda = 0 \mu 2650$
- c) — $\lambda = 0 \mu 336$
- d) — $\lambda = 0 \mu 512$

Vers le rouge, ce spectre semble ne pas avoir de limite nette. Par contre, vers les courtes longueurs d'onde, il s'arrête très brusquement au voisinage de la raie de résonance $\lambda = 0 \mu 2537$. Sur tous mes clichés, cette raie a apparu en émission ; il m'a donc été difficile de déterminer la limite exacte du spectre continu. Toutefois sur les clichés pris avec une forte densité de vapeur et une faible exposition, on constate d'accord avec Lord Rayleigh (3) que le spectre continu ne s'arrête pas exactement à $\lambda = 0 \mu 25365$ mais un peu vers les courtes longueurs d'onde à $\lambda = 0 \mu 25359$. Cette limite semble être la limite de la bande $0 \mu 2540$. On peut en effet distinguer sur certains clichés que la bande $0 \mu 2650$ a aussi une chute brusque d'intensité vers les courtes longueurs d'onde, et sa limite qui correspond à une longueur inférieure mais très voisine de la longueur d'onde de la raie de résonance, peut être assez fortement influencée par la présence d'impuretés et se distinguer de la limite de la bande $0 \mu 2540$. Voir planche II, cliché A.

Au delà de la raie de résonance vers les courtes longueurs d'onde, on observe la bande $0 \mu 2483$ signalée par Lord Rayleigh (23) et sur certains clichés, mais toujours faiblement, la série de bandes étroites $\lambda = 0 \mu 2345$, $\lambda = 0 \mu 2338$, etc., signalées par le même auteur. La raie défendue $\lambda = 0 \mu 2270$ n'apparaît pas.

5. Spectres de bandes diffuses. — En examinant les clichés avec soin, lorsque ceux-ci sont suffisamment posés, on constate, qu'en plus du spectre continu décrit, et du spectre d'arc, existe un spectre de bandes diffuses, dans les domaines de longueurs d'onde où l'intensité du spectre continu est minima, c'est-à-dire entre $\lambda = 0 \mu 365$ et $\lambda = 0 \mu 4047$ d'une part, et entre $\lambda = 0 \mu 268$ et $\lambda = 0 \mu 310$ d'autre part. Elles n'apparaissent pas avec la même intensité ni la même netteté sur tous les clichés. Il semble que leur présence soit favorisée par une capacité très faible, environ $2/1000^e$ de μf .

Nous verrons aussi qu'elles disparaissent si la vapeur non saturante est élevée à une température trop haute. La figure 4 représente l'enregistrement de la région $0\ \mu.3650$ - $0\ \mu.4047$ pris à l'aide du microphotomètre Chalonge et Lambert. Les ordonnées représentent la transparence du cliché. On voit que ces bandes apparaissent comme de larges bandes diffuses symétriques. Je n'ai pas pu avec l'appareil dispersif dont je disposais mettre en évidence une structure fine de ces bandes.

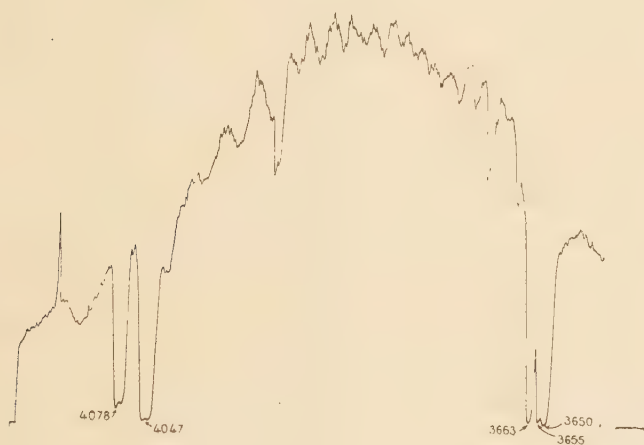


Fig. 4.

Les bandes comprises entre $0\ \mu.2680$ et $0\ \mu.3060$ sont celles déjà observées par Lord Rayleigh (23). Voici leurs longueurs d'onde en angströms mesurées à l'aide d'un enregistrement microphotométrique (1).

3 054	2 946	2 873	(2 802)	2 750	2 710
3 034	2 932	2 861	2 793	2 743	2 704
3 013	(2 919)	2 848	2 783	2 736	2 698
2 994	(2 906)	2 835	2 775	2 729	2 692
2 976	(2 896)	2 824	2 766	2 722	2 687
2 961	2 885	2 814	2 758	2 716	2 681

(1) Les longueurs d'onde entre parenthèses correspondent aux bandes très diffuses difficilement observables.

Sur tous mes clichés les bandes 2 896, 2 906 et 2 919 ont un contraste faible par rapport au fond continu. La courbe de répartition de l'énergie (fig. 9) confirme ce point et montre que ces bandes correspondent en même temps à la région du minimum d'intensité du spectre continu.

Les longueurs d'onde des bandes comprises dans la région 3 650-4 047, ont été également mesurées à l'aide d'enregistrements microphotométriques analogues à celui de la figure 3. Les valeurs trouvées sont les suivantes en angströms :

3 685	3 772	3 884
3 699	3 788	3 910
3 715	3 802	3 946
3 732	3 821	3 982
3 747	3 841	4 024
3 760	3 862	

Je n'ai pas observé de bandes diffusées se trouvant dans la région du minimum du spectre continu correspondant à la longueur d'onde $\lambda = 0 \mu 2600$.

6. Etude de la vapeur de mercure sous une pression inférieure à la tension de vapeur saturante. — La question de la nature du porteur du spectre continu sera abordée dans un paragraphe ultérieur. Bornons-nous à remarquer maintenant que les auteurs ne sont pas d'accord, mais qu'il semble cependant que l'on ait à faire à un spectre d'origine moléculaire. Dans ce cas une élévation de température ou une diminution de pression devrait apporter des modifications dans la courbe d'énergie spectrale.

Un tel résultat a été observé par Lord Rayleigh (23) pour le « mercury band spectrum of long duration » et il était intéressant de voir ce qui se passerait dans le cas où la vapeur est à l'état statique.

Malheureusement avec le dispositif précédent une élévation de température entraîne une augmentation de pression et dès 280° l'illumination n'est plus possible. J'ai eu alors

recours au dispositif représenté figure 5, qui permet d'opérer avec des pressions connues à des températures connues et variant dans de larges limites.

Un tube de silice fondue a la forme indiquée en ABCD. Il a été purifié et rempli avec toutes les précautions habituelles, et contient en D une goutte de mercure pur. Au moyen de cales d'amiante, ce tube est placé dans un four électrique F_1 dont on peut repérer la température T_1 au moyen d'un couple thermoélectrique préalablement étalonné. Une extrémité de F_1 est fermée par une lame de quartz Q , tandis qu'à l'autre extrémité se trouve un deuxième four F_2

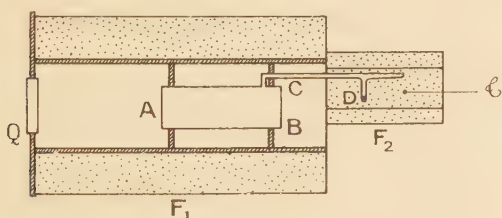


Fig. 5.

dont la température T_2 peut être repérée au moyen d'un thermomètre $\mathcal{C}$ et qui contient la partie du tube où se trouve le mercure.

Les circuits de chauffage des fours sont indépendants. La vapeur de mercure est excitée comme précédemment par décharges sans électrodes, grâce à un enroulement de quelques spires de fil de cuivre, non représenté sur la figure, entourant le tube, et faisant partie d'un circuit oscillant. En somme, lorsque l'équilibre était établi (et on attendait toujours qu'il en fut ainsi avant de faire des clichés) la température T_1 indiquait la température de la vapeur excitée, tandis que la température T_2 donnait la pression de cette même vapeur.

Le cas étudié précédemment revenait à $T_1 = T_2$; dans les

expériences qui suivent destinées à nous renseigner sur l'excitation de la vapeur non saturante, on a fait $T_1 > T_2$.

7. Etude visuelle. — J'ai commencé par faire une étude visuelle du phénomène, en examinant la large bande continue dont le maximum est à $\lambda = 0 \mu 512$. On peut alors suivre l'évolution du phénomène de façon très commode, et éviter de laisser échapper une modification éphémère (telle par exemple que serait la transformation de la bande continue en bandes fines).

Dans une première série de recherches, j'ai laissé T_1 constant et j'ai fait varier T_2 . Autrement dit, j'étudiais l'allure du phénomène à température constante, la pression de la vapeur de mercure variant de la tension de vapeur saturante à la température ordinaire jusqu'à la tension de vapeur saturante à T_1 . On peut faire une telle étude pour chaque valeur de T_1 . Je l'ai faite pour différentes valeurs de T_1 comprises entre 70° et 650° .

Les valeurs de $T_1 < 70^\circ$ ne sont pas intéressantes, car si l'on prend soin d'attendre que l'équilibre soit établi, on a alors de la vapeur de mercure à une température inférieure à 70° et une pression inférieure à la tension de vapeur saturante correspondante et le tube ne s'illumine pas.

L'observation conduit aux résultats suivants; en supposant bien entendu que l'on se trouve en état d'équilibre.

Quel que soit T_1 compris entre 70° et 650° , le tube s'illumine pour $T_2 = 70^\circ$ donnant les spectres d'arc et d'étincelles. La pression de la vapeur de mercure est alors de 0 mm. 05. Pour T_2 voisin de 130° (pression 1 mm. 2) on passe du régime de grand éclat au régime de faible éclat, le spectre d'étincelles disparaît, le spectre d'arc subsiste seul et le spectre continu correspondant commence à apparaître. L'intensité de ce spectre augmente, passe par un maximum vers $T_2 = 225^\circ$ (pression 40 mm.) puis décroît. Avec les procédés d'excitation dont je disposais (puissance 800 watts, capacité 10/1 000 μ f, étincelle 12 mm.) le tube cessait de s'illuminer

pour T_2 voisin de 280° (pression 160 mm.). Les valeurs de ces températures particulières dépendent évidemment en partie de l'excitation du tube. Par contre pour une excitation donnée, l'influence de T_1 , si elle existe, est certainement très faible. Les valeurs particulières de T_2 correspondant aux modifications dans l'allure du phénomène : illumination, changement de régime, sont indépendantes de T_1 et sont donc les mêmes que dans le cas $T_1 = T_2$ c'est-à-dire dans le cas de vapeur saturante. En d'autres termes, ces modifications dépendent de la pression de la vapeur de mercure et non du nombre de molécules par centimètre cube contenues dans le tube, ni de la température.

Toutefois, cette étude même qualitative, montre que si T_1 n'a pas d'influence sensible sur la *nature* des spectres obtenus, elle peut modifier profondément leur intensité. Par exemple, la partie visible du spectre continu correspondant au régime de faible éclat ($T_2 = 220^\circ$) a une intensité infiniment moins grande lorsque $T_1 = 450^\circ$ que lorsque $T_1 = 240^\circ$. Le tube est beaucoup plus bleu dans le premier cas et beaucoup plus vert dans le deuxième. On pourrait attribuer cette diminution d'intensité du spectre continu à la diminution du nombre d'atomes de mercure par centimètre cube. En réalité, il y a autre chose, et l'étude photographique montre qu'il y a un véritable effet de température sur la répartition de l'énergie le long de ce spectre continu.

Voulant étudier le spectre continu, et remarquant que l'apparition et la disparition de ce spectre ne dépendent que de T_2 , je me suis placé dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire pour $T_2 = 225^\circ$.

Dans une deuxième série de recherches, j'ai alors fait varier T_1 depuis cette température jusqu'au rouge (650°) et j'ai étudié les modifications que la variation de T_1 entraîne dans la répartition de l'intensité le long du spectre continu.

Pour $T_1 = 225^\circ$ la bande continue visible très intense s'étend du rouge au violet. Quand T_1 augmente, son inten-

sité diminue graduellement. Vers 600° elle est à peine visible dans la région de son maximum qui est en même temps la région de grande sensibilité de l'œil. Elle disparaît ainsi en s'estompant peu à peu sans que l'on ait pu mettre en évidence aucune trace de bandes fines ou diffuses.

8. Etude photographique. — Cette étude visuelle a été complétée par une étude photographique. Les clichés montrent bien l'affaiblissement de la bande $0\ \mu\ 512$ et déjà pour $T_1 = 450^\circ$ elle est à peine visible sur la plaque avec une pose de 1 heure 14. Elle disparaît ensuite complètement. Le cliché reproduit planche I en D a été pris à 240° et le cliché reproduit en E a été pris toutes conditions égales d'ailleurs, mais le tube étant à la température du rouge.

La méthode photographique, surtout à cause des longs temps de pose et de la fatigue des tubes, ne permet pas de suivre avec autant de continuité le phénomène que la méthode visuelle, mais elle est la seule possible pour la région ultraviolette.

Les clichés obtenus permettent les conclusions suivantes :

Tout d'abord, l'intensité de la bande $0\ \mu\ 336$ ne semble pas affectée par une élévation de température. Pour $T_1 = 650^\circ$ cette bande est encore très intense (voir planche I, cliché E). Un fait analogue peut être signalé pour la bande continue $0\ \mu\ 2540$ (planche I, cliché F). On peut même apercevoir alors très nettement sur les clichés, qu'elle cesse brusquement un peu au-delà de la raie de résonance $\lambda = 0\ \mu\ 2537$. Par contre la bande ayant son maximum à $\lambda = 0\ \mu\ 265$ semble être une des premières à subir les effets d'une élévation de température. A 450° (planche I cliché F) elle a complètement disparu. Il en est de même des bandes diffuses situées entre $0\ \mu\ 305$ et $0\ \mu\ 265$. Elles existent encore pour $T_1 = 330^\circ$ mais pour $T_1 = 470^\circ$ elles ont entièrement disparu. Les bandes diffuses situées du côté du maximum $0\ \mu\ 265$ disparaissent les premières.

Les bandes diffuses qui apparaissent sous la pression de vapeur saturante entre $\lambda = 0\ \mu\ 365$ et $\lambda = 0\ \mu\ 404$ sont également sensibles à une élévation de température. Celles qui dans le cas de vapeur saturante étaient déjà les plus difficiles à distinguer; c'est-à-dire celles se trouvant dans la région entre $\lambda = 0\ \mu\ 3750$ et $\lambda = 0\ \mu\ 380$ disparaissent les premières. A partir de 300^0 je ne les ai obtenues sur aucun cliché. Par contre à 500^0 on peut encore deviner la position des 3 ayant les plus petites longueurs d'onde et des 4 ayant les plus grandes longueurs d'onde. Au delà elles disparaissent également avec, d'ailleurs, toute la bande visible (Planche I, cliché E).

Enfin il y a lieu d'étudier l'effet de la température sur la bande continue $\lambda = 0\ \mu\ 2484$ et les bandes $\lambda = 0\ \mu\ 2345$, $0\ \mu\ 2338$, etc.

La bande étroite qui va de $2482,7$ à $2476,2$ apparaissait sur mes clichés comme une bande continue étroite, et avec la dispersion que je possédais, il ne m'a pas été possible de mettre une structure fine en évidence. Elle disparaît également lorsque la température s'élève. Elle est encore très visible à 300^0 mais, à 600^0 , la bande continue a disparu, la raie $2483,8$ subsiste seule.

La série de bandes $0\ \mu\ 2345$, $0\ \mu\ 2338$, etc., suit, elle aussi une évolution analogue. Ces bandes ne sont jamais très fortes avec ce dispositif de décharges sans électrodes. Néanmoins elles existent sans ambiguïté aucune et disparaissent aussi quand la vapeur excitée est portée au rouge.

En résumé, le spectre de la vapeur de mercure chauffée vers 500^0 à 600^0 sous la pression de vapeur saturante à 230^0 comporte le même spectre de raie que la vapeur de mercure saturante à 230^0 , mais le spectre continu et le spectre de bandes diffuses se réduisent à la bande ayant son maximum à $\lambda = 0\ \mu\ 336$ et à la bande $0\ \mu\ 2540$ très voisine de la raie de résonance.

En assimilant grossièrement la vapeur de mercure à un

gaz parfait, et en tenant compte de la courbe de vapeur saturante déterminée à l'aide des données fournies par le Landolt, on constate que le nombre de molécules contenues dans le tube ainsi chauffé à 600° est le même que si la vapeur était saturante et à 205° environ. Il n'y a donc pas lieu d'être surpris de ne pas avoir les spectres d'étincelles.

CHAPITRE III

Courbe de répartition spectrale d'énergie.

Détermination expérimentale.

1. — Cette étude qualitative faite, je me suis proposé de déterminer quelle est, en fonction de la longueur d'onde, la répartition de l'énergie dans ces spectres continus. Cette détermination n'a été faite que pour le spectre continu obtenu avec le régime dit « de faible éclat ».

Dans les spectres continus appartenant au régime de grand éclat, les intensités dépendent beaucoup des conditions d'excitation, et le spectre continu ne peut être reproduit identique à lui-même qu'entre des limites assez étroites, conditions très difficiles à réaliser ne serait-ce qu'à cause de l'échauffement considérable du tube, phénomène qui accompagne toujours ce régime d'excitation.

Il n'en est pas de même pour le spectre continu qui apparaît à forte densité de vapeur. On peut opérer entre 140° et 280° et dans de larges limites d'excitation. Les expériences sont facilement reproductibles. Mais si l'allure de la courbe, reste la même, l'intensité absolue du spectre continu, et son intensité relative par rapport aux raies d'arc est toutefois plus élevée sous certaines conditions.

Il est préférable d'opérer au voisinage de 240° . Au point de vue électrique, la capacité du circuit oscillant doit être de l'ordre de quelques millièmes de μf et l'excitation doit être faible. Elle correspondra par exemple, à une distance de 1 mm. entre les boules de l'éclateur. Dans ces conditions on obtient un spectre continu intense, sur lequel se détachent

faiblement les raies d'arc. Je n'ai pas pu obtenir la disparition complète des raies d'arc.

Malgré ces précautions, l'éclat du tube est évidemment bien moins considérable qu'avec le régime de grand éclat. Alors que dans ce dernier cas, des poses de 30 secondes sont suffisantes avec une fente de $2/100^e$ mm. il faut au contraire des poses d'environ une heure avec une fente de $2/10^e$ mm. dans le cas du régime de faible éclat.

Pour déterminer la répartition de l'énergie, en fonction de la longueur d'onde, j'ai comparé à un rayonnement connu, l'énergie émise par la source à étudier. La comparaison a été faite par une méthode de photométrie photographique.

2. Sources de comparaison. — Deux sources de comparaison furent employées, un corps noir pour la région visible, et un fil de tungstène incandescent pour la région ultraviolette.

3. Corps noir. — Pour la construction du corps noir, je me suis inspiré des travaux de H. E. Ives (24).

Un cylindre de platine porté à l'incandescence par un courant électrique possède une fente étroite suivant une génératrice. H. E. Ives a montré que, si l'on regarde à l'intérieur du cylindre dans une direction perpendiculaire à son axe et faisant un angle de 5^0 avec le plan déterminé par la fente et l'axe du cylindre, le rayonnement émis est identique au rayonnement du corps noir à moins de 1 o/o près.

La réalisation pratique est représentée par le schéma de la fig. 6.

AB est un cylindre de platine de 12 mm. de diamètre et de 9 à 10 cm. de hauteur. Il est formé d'une feuille de platine de $5/100^e$ de millimètre d'épaisseur enroulée en cylindre et fixée en A et B à deux électrodes de cuivre. En F une fente de 2 cm. de hauteur et de 1 mm. 5 de largeur servira aux observations. Le platine est ensuite chauffée par

un courant de 200 ampères. Les difficultés pratiques que l'on rencontre tiennent, d'une part à la grande intensité de courant nécessaire, d'autre part aux déformations qui résultent des dilatations.

On pourrait songer à remédier à la première difficulté en employant une lame de platine plus mince. L'expérience montre que cette solution est inacceptable, et qu'il est nécessaire d'employer une feuille d'au moins $3/100^e$ de millimètre d'épaisseur, sinon on observe des déformations pendant les échauffements et les refroidissements. Même

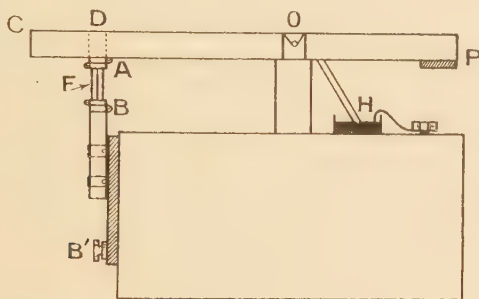


Fig. 6.

avec du $5/100^e$ de millimètre d'épaisseur il est nécessaire pour éviter les déformations de chauffer et de refroidir très lentement.

Avant d'indiquer en détail le reste du dispositif, je ferai encore quelques remarques sur ce cylindre de platine.

Tout d'abord il est nécessaire que le chauffage de la partie servant de corps noir soit aussi uniforme que possible. C'est pourquoi on n'utilise que la partie médiane du tube. L'expérience prouve que sur une longueur de 1 cm. environ, la température mesurée à l'aide d'un pyromètre optique est identique, aux erreurs de mesure près. En fait, j'ai utilisé les 3 mm. de la partie centrale.

Il faut, de plus, que le platine ne présente pas d'échauffe-

ments locaux : des points à température plus élevée peuvent entraîner des modifications dans la répartition du rayonnement ainsi que des déformations du cylindre. Ceci se traduit au point de vue pratique par le fait que l'épaisseur du platine doit être la même en tous points.

Je suis arrivé à ce résultat en extrayant la meilleure portion d'une grande feuille de platine laminée. L'épaisseur était constante à environ 1 o/o près.

Il est recommandé en outre de fixer le cylindre avec deux bagues en haut et deux bagues en bas. Enfin dans le but d'avoir des conditions nettement définies, il est préférable avant le montage, de nettoyer la platine à l'acide azotique, et à l'eau distillée.

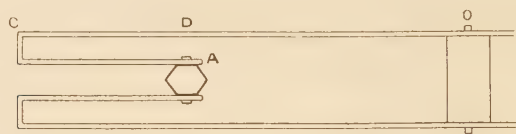


Fig. 7.

L'électrode B est alors fixée à la caisse de l'appareil, et le courant arrive par la borne B'.

L'autre électrode A ne peut pas être fixe à cause de l'allongement du cylindre. Elle doit pouvoir monter et descendre. Dans ce but, elle est réunie à des barres de cuivre de 3 cm. de largeur et de 4 mm. d'épaisseur. Ces barres de cuivre peuvent pivoter autour d'un axe O situé à 17 cm. de l'électrode; et une tension convenable du cylindre de platine est assurée au moyen du contre-poids P. Le courant est amené par une barre de cuivre fixée aux autres et trempant en H dans du mercure. Quand l'appareil doit fonctionner plusieurs heures, il est prudent de recouvrir le mercure d'eau pour éviter sa distillation.

Mais un tel dispositif ne serait pas encore utilisable. L'allongement de la barre OD, chauffée par conduction est suffi-

sant pour entraîner des déformations du cylindre de platine.

Le dispositif doit être complété de la façon suivante :

L'électrode A est fixée aux barres de cuivre par le dispositif représenté en plan dans la fig. 7.

Par suite de la grande épaisseur des barres de cuivre, leur élévation de température est peu due à l'effet Joule, mais plutôt à la chaleur transmise par conduction du cylindre de platine. La température de la branche AC est donc nettement plus élevée que la température de la branche CDO. L'effet de dilatation se trouve pratiquement corrigé en prenant $CA = 11$ cm. et $CO = 28$ cm.

Le courant de 200 ampères sous 3 volts était fourni par deux transformateurs abaisseurs de tension groupés en parallèles.

Un tel courant passant dans le cylindre de platine le portait à une température voisine de 1500° C. La température était mesurée au moyen d'un pyromètre optique. Si on examine le rayonnement émis par l'intérieur du cylindre, on constate que ce rayonnement dépend de la direction d'observation. En particulier il est minimum pour la direction contenue dans le plan déterminé par l'axe et la fente du cylindre. Ceci n'a rien d'étonnant, si l'on songe que le rayonnement venant de l'extérieur et pénétrant suivant cette direction se réfléchit en partie sur le cylindre de platine et revient sur lui-même. C'est dans cette direction que se trouve à froid l'image de la fente donnée par la surface réfléchissante du cylindre de platine. C'est pourquoi il convient de ne pas trop s'écarter de la direction optima déterminée par le calcul. Le réglage est du reste extrêmement simple en utilisant la propriété rappelée ci-dessus. Cette image de la fente qui permet de repérer facilement le plan de la fente et de l'axe apparaît comme un trait brillant sur fond sombre à froid et comme un trait sombre sur fond brillant à chaud.

4. Source de comparaison pour l'ultra-violet. — Toutes ces précautions étant prises et en ayant, en outre, soin de pré-

server le cylindre de platine des courants d'air, on a un corps noir qui donne des résultats très satisfaisants.

Malheureusement on ne peut guère dépasser la température de 1600° . Au delà le platine se déforme avec grande facilité, sa surface subit une altération et semble cristalliser, enfin on est limité par la température de fusion du platine 1750° .

Or même à 1600° le rayonnement émis par le corps noir au-dessous de $3900 \text{ \AA}$ est extrêmement faible. Cette source de comparaison est donc inutilisable dans l'étude de la partie ultra-violet du spectre continu. J'ai eu alors recours au rayonnement émis par un fil rectiligne de tungstène incandescent. Un fil rectiligne de 10 cm. de longueur environ, était chauffé par un courant électrique de 18 ampères. Une feuille de quartz, située suffisamment loin pour éviter tout dépôt métallique permettait d'utiliser le rayonnement ultra-violet émis.

Il est certain que la loi de répartition de l'énergie émise ainsi n'est pas rigoureusement identique à celle d'un corps noir, néanmoins les travaux de W. E. Forsythe and A. G. Worthing (25) montre que le tungstène est assez voisin d'un corps gris, et que cette assimilation est acceptable surtout pour l'ultra-violet. J'ai donc mesuré la « température de brillance » pour une radiation rouge au moyen d'un pyromètre optique de la Cambridge and Paul Co (brightness temperature) et, à l'aide des tableaux publiés dans l'article cité plus haut, j'en ai déduit la température du corps noir ayant même loi de répartition de l'énergie (color temperature).

En résumé, tout se passe comme si j'avais à faire à un corps noir à température connue, c'est-à-dire que, en admettant la loi de Planck, je connaissais aussi bien pour le visible que pour l'ultra-violet, la loi de répartition de l'énergie des sources de comparaison en fonction de la longueur d'onde.

5. **Méthode de comparaison.** — La méthode utilisée pour la comparaison entre le rayonnement émis par le corps noir et celui émis par le tube contenant la vapeur de mercure a été une méthode de photométrie photographique.

Au moyen d'une lentille achromatique (flint-crown pour le visible, quartz-fluorine pour l'ultra-violet) on projette l'image de la source sur la fente du spectographe. Un prisme à réflexion totale permet de substituer facilement l'image de la source de comparaison à celle de la source à étudier. Sur une même plaque on prend ensuite un spectre de la source à étudier et, avec le même temps de pose, une série de spectres de la source de comparaison en modifiant dans des proportions connues l'intensité du rayonnement incident. 24 heures après, afin de permettre à l'image latente d'acquiescer son intensité définitive, la plaque est développée à l'aide d'un révélateur favorisant les contrastes, puis fixée et séchée. On peut alors admettre que tous ces spectres ont été pris dans des conditions identiques, sauf en ce qui concerne l'intensité. Il s'ensuit que deux rayonnements de même longueur d'onde sont égaux s'ils produisent sur deux portions voisines de la plaque des noircissements égaux. En faisant un nombre suffisant de spectres de la source de comparaison, on pourrait donc construire par points la courbe de répartition de l'énergie dans le spectre à étudier. En réalité cette méthode serait très longue (chaque pose ayant une durée de 1 heure) et ne serait pas plus précise que celle effectivement employée, qui consiste à faire usage des lois du noircissement des plaques en fonction de l'intensité incidente.

Elle peuvent se résumer ainsi ⁽¹⁾ :

Une plaque photographique, développée et fixée se présente comme un milieu absorbant sensiblement neutre. Si on fait tomber sur une telle plaque un rayonnement d'inten-

(1) Cf. H. BUISSON et CH. FABRY, Lois du noircissement des plaques photographiques, *Revue d'optique*, 1924, p. 1.

sité J_0 , une partie est diffusée (on la diminue autant que possible en prenant des plaques à grains fins) une partie est absorbée, enfin une partie J de cette intensité est transmise.

On appelle *opacité* du cliché l'expression $O = \frac{J_0}{J}$ et *densité* du cliché $D = \log O$.

Ceci posé, remarquons que la *densité* d'une plaque photographique dépend d'une foule de variables, intensité du rayonnement qui l'a impressionnée, nature de l'émulsion, composition et température des bains du développement, etc.

Si dans une série de mesures, toutes les variables sont fixes sauf une, l'intensité I du rayonnement qui l'a impressionnée par exemple, nous pourrions construire une courbe $D = f(I)$. L'expérience prouve que la courbe $D = \log I$ présente une portion rectiligne importante correspondant à la zone d'exposition normale. À l'aide de 4 ou 5 spectres de comparaison pris ainsi qu'il a été indiqué plus haut, on pourra déterminer pour une longueur d'onde λ la courbe $D = \log I$. On mesure alors la densité D du spectre à étudier pour cette même longueur d'onde λ , et à l'aide de la courbe on en déduit l'intensité du spectre continu à étudier.

Le principe de la méthode est donc simple. Il suffit de mesurer D et I .

Mesure de D . — Les densités ont été déterminées à l'aide des opacités. Ces dernières étaient elles-mêmes fournies par des enregistrements photographiques pris à l'aide du microphomètre enregistreur de Chalonge et Lambert. La difficulté qui se présente pour déterminer l'exacte longueur d'onde correspondant à un point donné d'un spectre continu, avait été levée en superposant pendant un temps très court au spectre du corps noir, un spectre du mercure ne donnant que les raies d'arc.

6. Mesure de I . — L'intensité du rayonnement émis par la source étant assimilée à celle du rayonnement d'un corps

noir, on a admis la loi de Planck. I était donc donnée à une constante près par l'expression :

$$I = \frac{h\lambda^{-5}}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1}.$$

Pour déterminer la courbe $D = \log I$, on a affaibli le rayonnement incident soit au moyen de deux polariseurs, soit au moyen de diaphragmes.

Il faut avoir soin de prendre des polariseurs à champ normal pour éviter un déplacement de l'image sur la fente. J'ai utilisé des prismes de Glan qui ont l'avantage d'être transparents pour l'ultra-violet. En outre, pour éviter la modification de l'orientation de la vibration lumineuse sur les prismes du spectrographe, il faut laisser immobile le polariseur situé près du spectrographe. L'angle des deux polariseurs était mesuré sur un limbe à partir de l'extinction qui a été vérifiée être complète.

Les diaphragmes utilisés étaient des diaphragmes rectangulaires situés à la sortie des prismes. Ils avaient tous même largeur, afin de conserver aux prismes leur pouvoir séparateur, et leurs hauteurs variaient en progression géométrique de raison 2. La principale précaution à prendre, est, que les diaphragmes soient entièrement couverts par le faisceau incident.

Les deux procédés : polariseurs et diaphragmes, donnent des résultats sensiblement équivalents, et satisfaisants tant qu'il ne s'agit pas de diminuer le faisceau incident dans de trop grandes proportions. Dans ce dernier cas, en effet, l'erreur relative commise dans la mesure de l'angle des polariseurs peut être considérable et la diffraction trouble les mesures dans le cas des diaphragmes.

Or dans le cas présent, l'intensité du spectre continu au voisinage de $\lambda = 0 \mu. 6$ est très faible, tandis que l'intensité du corps noir est considérable. Pour l'étude de cette région,

j'ai alors fait varier également le temps de pose du spectre de comparaison, et j'ai admis l'exactitude de la loi de Schwarzschild (26). Cette loi indique, que si l'intensité I tombe sur une plaque pendant le temps t , et l'intensité I' pendant le temps t' le noircissement est le même si $It^p = I't'^p$ où p désigne un nombre fixe, toutes conditions étant égales d'ailleurs. Pour des temps t et t' pas trop différents ($t' = 2t$ ou $4t$ par exemple) et pour un domaine spectral restreint cette loi est exacte dans les limites des erreurs d'expérience.

Afin de me placer dans les conditions les plus favorables, j'ai déterminé la valeur de p sur les clichés mêmes qui ont servi aux mesures. Les valeurs trouvées furent comprises entre 0,86 et 1 suivant les plaques.

Remarques. — Malgré les précautions habituelles de nettoyage, il faut remarquer que le tube à décharges s'altère à la longue. Il se forme sur les parois un dépôt dont l'absorption sélective gênerait les mesures quantitatives. Les mesures ont été faites en employant des tubes fraîchement préparés.

Enfin, il y a lieu de faire quelques remarques qui sont applicables à toute recherche de photométrie photographique.

Les plaques doivent être fraîches et à grains fins pour éviter la diffusion. Le développement bien homogène doit être fait 24 heures après la pose afin de permettre à l'image latente d'avoir atteint son plein développement. Les temps de pose seront tels que l'on se trouve dans la portion rectiligne de la courbe $D = \log I$ (1). Enfin on évitera de faire des mesures trop près des bords de la plaque, et trop au voisinage des raies : dans ce dernier cas, il y a, en effet, des perturbations dues à la diffusion, d'une part ; au halo, d'autre part, et, à la non-homogénéité du révélateur au voisinage immédiat de la raie.

(1) Bien que cette condition ne soit pas théoriquement nécessaire, elle diminue beaucoup les erreurs résultant de l'interpolation.

7. Résultats. Courbe spectrale d'énergie. — Les résultats de ces mesures sont représentés à l'aide des courbes des figures 8 et 9. Pour la partie visible, la température du corps noir servant de source de comparaison était de $1\,520^{\circ}$ mesurée au pyromètre optique. Pour la partie ultra-violette, la

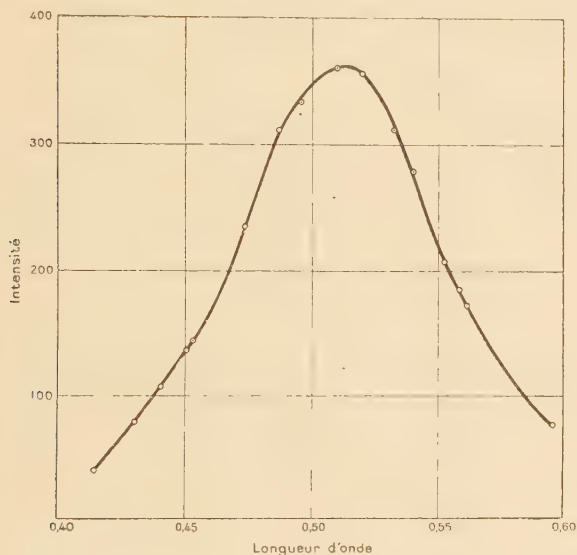


Fig. 8.

température de couleur équivalente du fil de tungstène employé était de $2\,233^{\circ}\text{C}$.

On voit que le spectre continu s'étend depuis le rouge jusqu'au voisinage de la raie $\lambda = 0\,\mu\,2\,537$. Il présente un maximum pour $\lambda = 0\,\mu\,512$ et décroît presque symétriquement de part et d'autre. Cette large bande est reliée par des bandes diffuses, qui apparaissent sur plusieurs clichés, à une autre bande s'étendant entre $\lambda = 0\,\mu\,37$ et $\lambda = 0\,\mu\,30$ et présentant un maximum pour $\lambda = 0\,\mu\,336$. De nouvelles bandes diffuses apparaissent dont les maxima et les minima

ont été déterminés photométriquement et dont les longueurs d'onde ont été données ci-dessus. On rencontre ensuite une

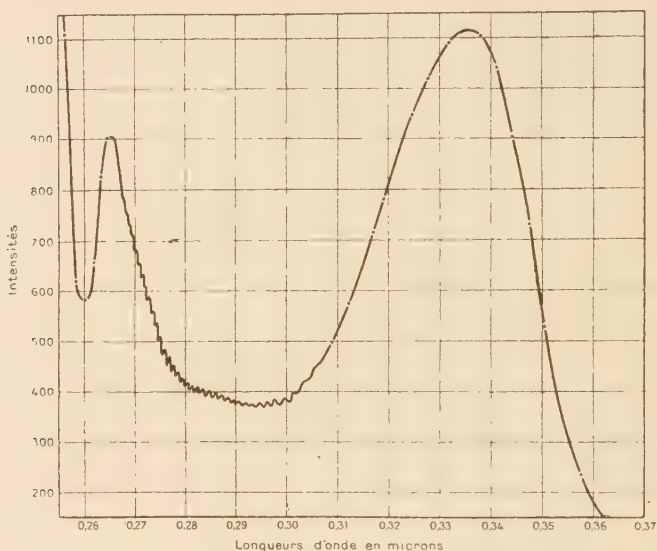


Fig. 9.

autre bande plus étroite avec un maximum aigu pour $\lambda = 0 \mu 2650$ suivi d'un minimum pour $\lambda = 0 \mu 260$ puis l'intensité croît de nouveau jusqu'à $\lambda = 0 \mu 2537$ où le spectre continu cesse brusquement. Je n'ai pas observé la présence de bandes diffuses dans le minimum $\lambda = 0 \mu 260$.

CHAPITRE IV

Courbe de répartition spectrale d'énergie. Considérations théoriques.

1. Essai de détermination d'une courbe théorique donnant la loi de répartition de l'énergie. — La question concernant le ou les porteurs de ce spectre continu sera abordée plus loin. Quel que soit le modèle atomique ou moléculaire envisagé, il ne nous renseigne pas directement sur le processus même de l'émission du spectre continu.

Ce qui peut nous guider dans le choix de l'hypothèse à faire est la détermination déjà effectuée de la courbe d'énergie spectrale.

On peut, par exemple, comparer la courbe ayant trait à la région visible avec la courbe obtenue en prenant un corps noir ayant même maximum $\lambda = 0 \mu 512$. En d'autres termes, voir si la fonction mathématique donnant la répartition d'énergie spectrale n'est pas analogue à la formule de Planck.

Il faut alors comparer avec un corps noir à 5000° et on trouve que la courbe expérimentale pour le spectre du mercure est entièrement au-dessous de la courbe du corps noir : cette dernière ayant une décroissance bien moins rapide. Les écarts dépassent nettement les erreurs d'expérience et ce point de vue doit être abandonné.

On peut alors concevoir que l'on se trouve en présence d'un vibreur possédant une période propre, dont l'état serait déterminé par la valeur d'un paramètre s et qui serait écarté de sa position d'équilibre sous une influence quelcon-

que. Si nous admettons, comme première approximation, qu'il tend à y revenir sous l'influence d'une force de liaison proportionnelle à l'écart, et qu'il est retardé par une force d'amortissement proportionnelle à la vitesse, la valeur de s en fonction du temps sera donnée par une expression de forme :

$$s = e^{-\alpha t} \sin \omega t.$$

Le calcul mathématique montre que cette expression peut revêtir d'autres formes. En particulier, si nous la développons en intégrale de Fourier, nous obtenons :

$$s = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega dq}{\sqrt{(q^2 - \omega^2 - \alpha^2)^2 + 4\alpha^2 q^2}} \cos \left(qt - \arctg \frac{2\alpha q}{q^2 - \omega^2 - \alpha^2} \right).$$

L'élongation à l'instant t est donc la même que si on avait à faire à une infinité de vibrations ayant toutes les pulsations q comprises entre 0 et ∞ l'intensité de la vibration de pulsation q étant donnée par l'expression :

$$(1) \quad y = \frac{\omega^2 q^2}{(q^2 - \omega^2 - \alpha^2)^2 + 4\alpha^2 q^2}$$

On peut, dès lors, calculer en partant de ce point de vue mathématique, quelle est la distribution de l'énergie. Posant :

$$(2) \quad \alpha^2 = a^2 \omega^2.$$

Et :

$$(3) \quad q^2 = (1 + a^2) \omega^2 x^2.$$

On trouve :

$$(4) \quad y = \frac{1}{(1 + a^2) \left(x - \frac{1}{x} \right)^2 + 4a^2}.$$

Remarquons d'abord que, pour une molécule donnée, ω est une constante ainsi que α donc a aussi. Ce qui signifie

d'après (3) que x est, à un facteur près, égal à la pulsation q , qui est elle-même proportionnelle à la fréquence U correspondant à cette pulsation. En d'autres termes, remplacer U par x équivaut simplement à un changement d'échelle sur l'axe des abscisses.

On a donc $x = kU$.

Le calcul se fera donc de la façon suivante :

La courbe de répartition d'énergie spectrale représentée figure 8 en prenant comme abscisse les longueurs d'onde, est transformée en prenant comme abscisse les fréquences.

En désignant par z la nouvelle ordonnée, on doit avoir :

$$Ed\lambda = zdU \quad \lambda = \frac{V}{U} \quad d\lambda = -\frac{VdU}{U^2}$$

$$z = -\frac{VE}{U^2}.$$

On aura donc les coordonnées de la nouvelle courbe z (à un changement d'échelle près) en divisant par U^2 les ordonnées correspondantes de la courbe déterminée expérimentalement.

On obtient ainsi une courbe $z = f(U)$ qui doit coïncider avec celle représentée par l'expression (4) en choisissant convenablement les échelles des coordonnées. C'est-à-dire :

$$(5) \quad z = f(U) = \frac{m}{(1 + a^2)\left(x - \frac{1}{x}\right)^2 + 4a^2}.$$

Ceci fait, on écrit que les maxima des deux courbes coïncident. Le maximum de (5) a lieu pour $x = 1$, c'est-à-dire

$$1 = kU_m \quad \text{ou :} \quad k = \frac{1}{U_m}$$

qui est ainsi connu,

$$\text{donc :} \quad x = \frac{U}{U_m}$$

Et :

$$z_m = \frac{m}{4a^2} \quad m = 4a^2 z_m$$

$$(6) \quad z = \frac{4a^2 z_m}{\left(1 + a^2\right) \left(x - \frac{1}{x}\right)^2 + 4a^2}.$$

L'échelle des ordonnées et celle des abscisses étant ainsi fixées, les deux courbes doivent se superposer si nous donnons à a la valeur convenable. De (6) on déduit :

$$a^2 = \frac{z \left(x - \frac{1}{x}\right)^2}{4z_m - 4z - z \left(x - \frac{1}{x}\right)^2}.$$

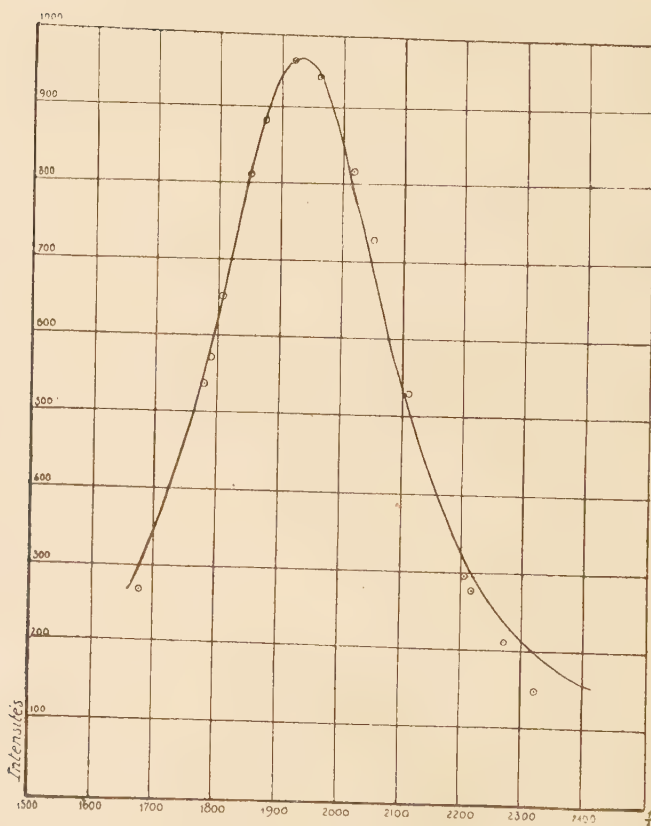


Fig. 10.

Ce qui signifie que pour chaque valeur expérimentale de z on peut déterminer une valeur de α . J'ai fait le calcul et les valeurs ainsi obtenues diffèrent peu entre elles. J'ai donné à α une valeur moyenne. La figure ci-contre (fig. 10) représente la courbe théorique ainsi obtenue, les points sont les points expérimentaux.

On voit que l'accord, sans être parfait, est néanmoins satisfaisant et que les mesures expérimentales ne s'opposent pas à l'hypothèse précédente.

Malheureusement, les résultats sont moins satisfaisants si l'on essaye d'appliquer la même méthode à la bande $\lambda = 0 \mu 336$. Il est vrai que dans ce cas on est gêné par la superposition partielle de cette bande avec les bandes voisines et par l'existence des bandes diffuses. Il faudrait reprendre la détermination de la courbe de répartition de l'énergie, en opérant à haute température sous pression de vapeur non saturante : conditions pour lesquelles la bande existe pratiquement seule dans cette région.

2. Origine de ce spectre continu de la vapeur de mercure. — Demandons-nous maintenant quels peuvent être le ou les porteurs qui émettent dans les conditions indiquées le spectre continu dont nous venons de tracer la courbe de répartition de l'énergie.

L'hypothèse la plus probable que l'on puisse faire a déjà été énoncée par divers auteurs en particulier par W. Grottrien (10). Elle consiste à attribuer ce spectre à des molécules formées d'atomes neutres et d'atomes excités.

Les expériences faites en faisant varier seulement la température sans faire varier la pression semblent imposer l'existence de plusieurs porteurs de ce spectre, donc de plusieurs associations possibles d'atomes neutres ou excités.

Il faut tout d'abord essayer d'interpréter l'arrêt brusque observé à $\lambda = 0 \mu 2535,9$.

On peut se demander si l'on ne se trouve pas en présence

d'un spectre d'absorption intense débutant dans cette région et s'étendant vers l'ultra-violet. Malgré le peu de vraisemblance d'une semblable hypothèse, j'ai essayé de la confronter avec l'expérience.

L'étude de l'absorption de la vapeur à l'état neutre, à froid aussi bien qu'à chaud, n'a fait que me confirmer les résultats connus depuis longtemps : à savoir que le spectre d'absorption débute à la raie de résonance, puis s'étend vers les *grandes* longueurs d'onde lorsqu'on augmente la pression. J'opérais avec un tube contenant de la vapeur de mercure saturante.

Le spectre d'absorption correspond, au moins dans cette région, au spectre d'émission et ne permet pas d'expliquer l'arrêt brusque de ce dernier.



Fig. 11.

Dans cette série d'expériences on a à faire à des éléments à l'état neutre. Si l'on admet que le spectre continu est dû à la formation ou à la destruction de molécules, formées d'au moins un atome excité par absorption d'un quantum d'énergie $h\nu$ correspondant à $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, il faut se placer dans des conditions où de telles molécules existent, et vérifier alors si l'on n'a pas un spectre d'absorption qui justifierait l'hypothèse émise.

Dans ce but j'ai essayé de déterminer le spectre d'absorption de la vapeur de mercure excitée. Le montage était le suivant :

Un filament de tungstène F fournissait un rayonnement continu allant jusqu'à $\lambda = 2450 \text{ \AA}$. environ.

Ce rayonnement était rendu parallèle au moyen d'un achromat A et traversait ensuite le tube T déjà décrit. Un

achromat A' formait l'image de F sur la fente /' d'un spectrographe. Le tube pouvait être excité par décharges oscillantes et se trouvait dans un four fermé par deux lames de quartz. Il va sans dire que les précautions habituelles avaient été prises (propreté, diaphragmes pour éviter les réflexions sur les faces du tube, etc.).

a) En premier lieu j'ai vérifié que l'absorption était pratiquement nulle à la température ordinaire. Je prenais donc comme spectre de comparaison celui obtenu, le tube étant à la température ordinaire.

Je portais ensuite le tube à une température à laquelle il soit susceptible d'émettre le spectre continu et je prenais les deux spectres suivants :

b) Le tube chauffé à 210° , était excité et traversé par la lumière venant du filament de tungstène. On avait donc *simultanément* sur la plaque la superposition du spectre d'émission de la vapeur et du spectre continu du tungstène à travers cette vapeur excitée.

c) Prises successives des deux spectres suivants sans bouger la plaque.

Tube de mercure excité à la température précédente, d'une part, et lampe de tungstène à travers le tube non excité, d'autre part.

Il ne m'a pas été possible de mettre en évidence une différence entre b) et c). En particulier la partie du spectre continu qui, à partir de 2537, s'étend vers les courtes longueurs d'onde, est identique dans les deux cas et ne permet pas de mettre en évidence un spectre continu d'absorption dans cette région, spectre continu qui serait dû à des atomes excités ou à des molécules dont la formation serait la conséquence de cette excitation.

Il faut trouver une autre interprétation pour expliquer l'arrêt brusque du spectre continu d'émission dans cette région.

Elle découle, du reste, facilement de l'hypothèse déjà faite

à savoir que ce spectre continu serait dû à une molécule formée d'un atome neutre et d'un atome excité.

Considérons, en effet, le système formé de deux atomes neutres qui formeront plus tard une molécule. Ce système absorbe la quantité d'énergie $h\nu$ (ν étant la fréquence de la raie de résonance) soit sous forme de rayonnement (expérience de F. S. Phillips) (6) soit sous forme de choc électronique (expérience de Grotrian) (10) soit sous forme électrique, etc.

En revenant à l'état neutre, cette molécule cédera l'énergie reçue, sous forme de rayonnement et d'énergie cinétique, la longueur d'onde émise dépendra du processus de retour à l'état neutre mais la fréquence ne pourra pas être supérieure à ν .

Il semble évidemment assez difficile avec cette explication de rendre compte du fait que le spectre continu ne s'arrête pas exactement à 2537 mais un peu au delà vers les courtes longueurs d'ondes. Ceci serait en accord au moins qualitativement avec les expériences de Grotrian (10) qui trouvent que la vitesse des électrons produisant le spectre continu est légèrement supérieure à celle nécessaire à la production de la raie de résonance. Dans le cas où on excite la vapeur à l'aide de la raie de résonance elle-même, il faut admettre, si on exclut les échanges d'énergie cumulatifs, que le système formé par les deux atomes, après retour à l'état neutre, a une énergie potentielle moindre. Cela proviendrait par exemple de ce que leur distance a été modifiée. Ceci conduit à penser que si on modifie le libre parcours moyen par adjonction d'un gaz inerte, la limite doit être modifiée. C'est effectivement ce qui se produit.

Si dans un tube on introduit, juste suffisamment d'air pour que le tube puisse s'illuminer à froid, on constate en chauffant que la plus grande partie de l'oxygène s'allie au mercure pour former des pellicules d'oxyde de mercure et le spectre obtenu présente en plus de quelques bandes de

l'azote, le spectre continu déjà décrit. Les bandes diffuses de la région 2 700-3 000 (flutings) sont très visibles. Par contre, la bande étroite 2 483 ainsi que les bandes 2 345-2 338, etc., n'ont pas apparu sur la plaque. De même le spectre continu entre 2 576 et 2 540 est beaucoup moins intense.

Dans la région 2 537 qui nous intéresse surtout en ce moment, le spectre continu se termine encore brusquement mais à une longueur d'onde plus courte. Un cliché pris dans ces conditions est reproduit planche II en A.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE V

Spectres continus et spectres de bandes d'émission de la vapeur de zinc.

1. — Etant données les similitudes qui sont susceptibles d'exister entre le mercure, le cadmium et le zinc, il m'a paru intéressant de faire pour le zinc une étude analogue à celle déjà effectuée avec le mercure.

Les appareils dispersifs utilisés ont été les mêmes que dans la première partie de ce travail. Celui qui fut surtout employé, fut le spectrographe à deux prismes de quartz et à lentilles de quartz de 50 cm. de distance focale.

Le mode d'excitation fut aussi l'excitation par ondes amorties de la vapeur de zinc enfermée dans un tube de silice fondue. La différence de technique entre cette série de recherches et la précédente est surtout due au fait que le zinc étant moins volatil que le mercure, le tube doit pouvoir être porté au rouge.

Il y a lieu aussi de signaler quelques précautions à prendre lors de la préparation du tube. Le tube de 3 cm. de diamètre et de 12 cm. de longueur environ était terminé par deux disques plans ⁽¹⁾ de même substance soudé à ses extrémités.

Au voisinage de l'un d'eux était soudé un tube de silice

(1) Il est bien évident que la soudure des disques plans au tube les déforme légèrement. Ceci n'a aucune importance si on veut seulement étudier la composition de la lumière émise; cet inconvénient n'est sensible que si on se propose d'étudier les différences de constitution de la lumière émise en fonction des divers points du tube, et encore, si les soudures sont bien faites, les déformations sont faibles.

fondue possédant les renflements indiqués sur la figure 1 (voir fig. p. 8 chap. I).

Étant donné que le tube doit être porté au rouge vif, il est nécessaire qu'il soit purifié avec soin, et, pour cela, maintenu pendant qu'on y fait le vide dans un four au rouge vif. Si cette opération dure 8 à 10 heures, on peut être pratiquement sûr, qu'il n'y aura plus de gaz occlus dans les parois du tube. On peut songer à mettre auparavant le zinc en D ou C et à éviter la distillation au moyen d'un réfrigérant. L'expérience montre que cette solution n'est pas satisfaisante si on a, pour faire le vide, une pompe à vapeur de mercure. Même en mettant des pièges à air liquide, il se forme, pendant un laps de temps aussi long, un amalgame de zinc et les distillations successives n'empêcheront pas de voir apparaître, faiblement il est vrai, certaines raies du mercure, sur les clichés pris en excitant la vapeur contenue dans le tube détaché. Je suis arrivé à tourner la difficulté par la remarque suivante :

Si, après avoir bien purgé le tube AB sous le vide et à haute température, on le détache de la canalisation et qu'on le laisse quelques minutes à l'air libre, on constate que l'adsorption des gaz par les parois est très faible ou tout au moins très peu énergique, car il suffit ensuite d'un bon vide pour obtenir un tube propre.

J'opérais donc de la façon suivante : le tube *ne contenant pas le zinc* était chauffé au rouge sur le vide pendant plusieurs heures, il était ensuite détaché et du zinc chimiquement pur de chez Merck était introduit en C. Par mesure de prudence on réchauffait pendant une bonne demi-heure, le tube étant séparé de la canalisation de vide par deux pièges à air liquide. Le zinc était ensuite distillé, les parties de tête étant attirées vers D, les parties médianes dans le tube AB et les parties de queue restant en C. Le tube détaché à l'étranglement F était ensuite monté comme dans le cas du mercure.

2. Aspects de la décharge. — Le tube, entouré d'une dizaine de spires de fil de cuivre faisant partie d'un circuit oscillant

excité par ondes amorties, a été placé dans un four électrique. J'ai étudié les différents aspects du tube sous l'influence de la décharge oscillante lorsque la température du four variait.

Cette température était mesurée au moyen d'un couple fer-constantan étalonné par des points de fusion connus.

La quantité de zinc était suffisante pour que l'on opère sous la pression de vapeur saturante. Les résultats observés sont les suivants : ils présentent de fortes analogies avec ceux observés pour le mercure.

L'illumination du tube est impossible lorsque la température est inférieure à $400-450^{\circ}$. C'est vers cette température en effet, que le tube commence à s'illuminer par à-coups.

Le tube est très lumineux. Si on augmente la température, le régime devient plus stable. La couleur est d'un blanc éclatant. Nous l'appellerons le *régime de grand éclat*.

Une nouvelle élévation de température amène un changement de régime, le tube devient brusquement beaucoup moins lumineux et sa couleur devient rouge-violet, puis bleue. Nous l'appellerons comme précédemment le *régime de faible éclat*. La température est alors de l'ordre de 700° et la pression est de 4 à 5 cm.

Tous les points du tube ne présentent pas le même aspect (à cause des modifications de répartitions du champ électrique) mais on observe une symétrie axiale.

3. Etude des divers spectres. — Bien entendu, à ces modifications de régime, sont liées des modifications du spectre : ces divers spectres ont été étudiés dans la région comprise entre le visible et la limite d'absorption du quartz.

Lorsque l'illumination commence à se produire, le spectre obtenu est très riche en raies (raies d'arc et raies d'étincelles). On n'observe pas de fond continu (voir planche II, cliché B). Si l'on chauffe davantage (500°), comme dans tous les cas semblables, l'intensité relative des raies d'arcs augmente, le

nombre des raies d'étincelles décroît, mais il en subsiste toujours un grand nombre et un fond continu apparaît. Il débute dans le violet et s'étend jusqu'à la limite observable en dessous de 2 000 Å (planche II, cliché c).

Pour cette étude, comme chaque fois que j'ai étudié l'ultra-violet lointain, les plaques ont été rendues sensibles par la méthode de Duclaux et Jeantet.

La figure 12 représente l'enregistrement à l'aide du micro-phomètre de MM. Chalonge et Lambert de la portion de ce spectre continu comprise entre $\lambda = 2684 \text{ \AA}$ et $\lambda = 3282 \text{ \AA}$.

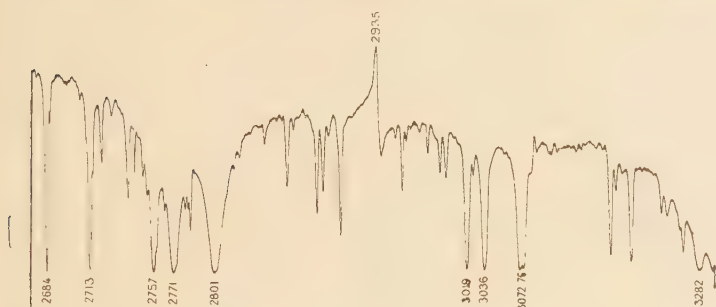


Fig. 12.

On peut constater une brusque discontinuité, d'ailleurs très visible sur le cliché, pour $\lambda = 0 \mu 2935$. On la voit notamment sur la reproduction C, planche II.

Si l'on continue à chauffer, ce spectre continu augmente d'intensité, probablement parce que le nombre des atomes excités augmente. Le tube garde toujours le même régime. De plus on constate qu'au fur et à mesure que la température s'élève, ce spectre continu s'étend de moins en moins loin vers les courtes longueurs d'onde.

La raie de résonance $\lambda = 2\,138,6 \text{ \AA}$ s'élargit, puis se renverse, et, en même temps, apparaissent une série de bandes fines entre $0 \mu 3980$ et $0 \mu 4890$ (Comparer en particulier les clichés B et D, planche II). Ce spectre de bandes a déjà été

observé par divers expérimentateurs et étudié expérimentalement par Hagenbach et Schumacher (27) et théoriquement par E. Hulthen (28, 29) et A. Kratzer (30).

Si nous continuons à chauffer, c'est-à-dire au rouge vif, nous arrivons au changement de régime déjà signalé. L'éclat du tube diminue dans des proportions telles que des poses de

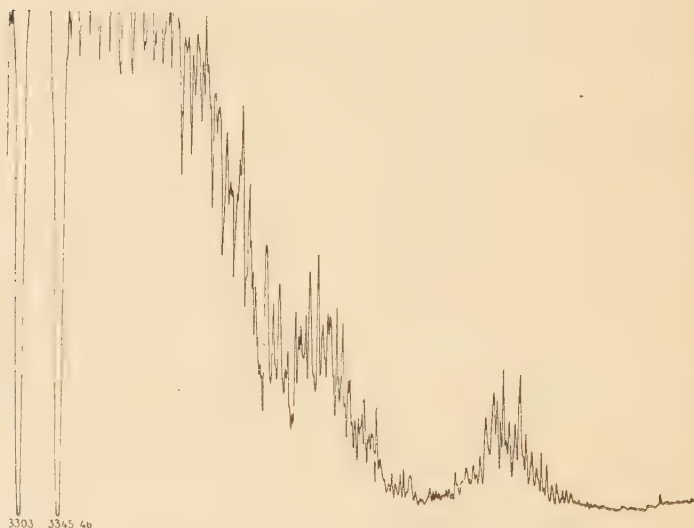


Fig. 13.

plusieurs heures (3 et 4 heures) avec une fente de $4/10^6$ mm. deviennent nécessaires, alors que des poses de quelques minutes suffisaient auparavant avec une fente de $4/100^6$. Le spectre d'étincelles a complètement disparu.

Comme spectre de raies, on a le spectre d'arc. Les bandes dont nous venons de parler existent toujours, mais elles sont complétées par un système de bandes (voir cliché E, planche II) débutant vers $4\,700\text{ Å}$ et que l'on a pu mettre en évidence jusqu'à $2\,983\text{ Å}$.

La figure 13 montre un enregistrement au microphotomètre de la portion de spectre comprise entre le visible et la raie 3 345. On voit que dans cette région les bandes se détachent sur un fond continu ayant un maximum vers 4 230 Å et un autre vers 3 860 et un troisième vers 3 620.

Dans la région comprise entre 3 282 et 2 850 environ, on peut constater la présence de bandes se détachant sur un faible fond continu et présentant une tête pour $\lambda = 3\,057$ Å et une autre pour $\lambda = 2\,983$ Å. On peut observer ces têtes de bandes sur l'enregistrement reproduit fig. 15. Les longueurs d'onde de ces bandes ont été déterminées soit par interpolation à l'aide d'enregistrements photographiques au microphotomètre, soit par interpolation entre les raies du fer à l'aide d'une machine à diviser.

Les valeurs trouvées sont les suivantes en angströms ⁽¹⁾ ;

2 983 tête	3 068	3 170 (?)
2 986	3 072	3 173 (?)
2 988	3 076	3 177 (?)
2 991	3 083	3 179 (?)
2 994	3 088 très f.	3 183
2 997	3 090	3 185
3 001	3 097	3 189
3 006	3 105	3 191
3 008	3 107	3 195
3 011	3 114	3 200
3 013	3 117	3 205 très f.
3 016	3 123	3 209
3 019 raie du zinc	3 126	3 213
3 025	3 131 très f.	3 218
3 030	3 135	3 222
3 036 raie du zinc	3 138	3 227
3 042	3 141	3 233
3 048	3 146	3 239
3 051 très f.	3 149	3 246
3 056	3 155	3 253
3 057 tête	3 157	3 269
3 060	3 161	3 275 très f.
3 064	3 167	

(¹) très f. signifie très faible.

En examinant avec soin les clichés et les enregistrements il semble certain que ces bandes ont une structure fine complexe ainsi que le témoigne la figure 14. Il est difficile d'obtenir des clichés où cette structure fine soit nettement mise en évidence et ceci pour les raisons suivantes : au moment où ce spectre apparaît le tube est très peu lumineux ; on ne peut donc pas avoir à la fois une fente étroite et une grande dispersion.

On pourrait songer à augmenter le temps de pose, qui est

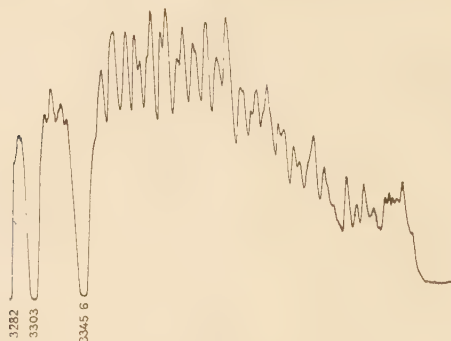


Fig. 14.

déjà pratiquement de 4 heures, mais le tube est porté au rouge et, dans ces conditions, la vapeur de zinc excitée par décharges sans électrodes n'est pas sans influence sur la silice du tube ⁽¹⁾.

Au delà de $0\ \mu\ 2983$ on devine encore quelques bandes sur les clichés que j'ai obtenus, puis on ne voit plus rien jusque vers $0\ \mu\ 2750$. A partir de $0\ \mu\ 2750$ débute un spectre continu sur lequel on n'a pu apercevoir aucune trace de bandes. Les courbes de noircissement prises au moyen d'un microphotomètre Chalonge et Lambert montrent l'existence d'un maxi-

(¹) Voir p. 64.

mum très net pour $\lambda = 0 \mu 2570$ (voir fig. 15). Sur les clichés les plus posés ce spectre semble aller jusqu'à la raie de résonnance du zinc $\lambda = 0 \mu 2139$ qui est alors fortement élargie et renversée. Cette portion de spectre continu rappelle tout à fait la bande $0 \mu 3360$ du mercure qui cesse brusquement à la raie de résonnance $\lambda = 0 \mu 2537$.

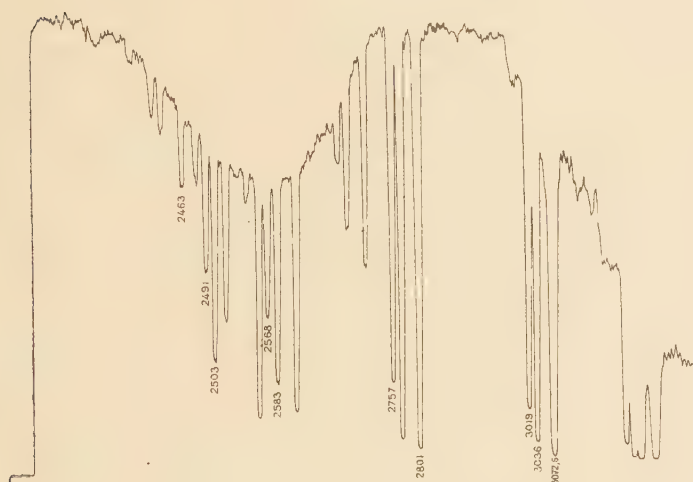


Fig. 15.

Au delà on distingue encore quelques raies du zinc mais aucune trace de spectre continu n'a pu être mise en évidence.

Le cliché E planche II représente une partie de ce spectre de bandes et de ce spectre continu pris avec un spectrographe à 2 prismes de quartz, et le cliché F planche II représente l'ensemble de ce spectre pris avec spectrographe Hilger petit modèle.

Comme pour le mercure on peut se demander si les bandes observées, aussi bien les bandes fines que les larges bandes continues ne seraient pas dues à un spectre d'absorption de la vapeur de zinc. J'ai vérifié avec un dispositif analogue à

celui employé pour la vapeur de mercure qu'on était bien en présence d'un spectre d'émission.

Si l'on se demande, quel peut être le porteur de ce spectre de bandes, on est amené, par le large espace qui sépare les raies, à attribuer à la molécule un moment d'inertie très petit. On peut penser que l'on a affaire à de l'hydrure de zinc. Il convient toutefois d'être très prudent dans cette affirmation. Toutes les précautions prises dans la préparation du tube semblent exclure la présence possible d'une quantité d'hydrogène suffisante pour donner naissance à ces bandes, surtout si l'on songe, que, dans les conditions où on opère, la pression de la vapeur de zinc est de l'ordre de *quelques centimètres*. Cela ne pourrait être dû qu'à l'adsorption très énergique de la vapeur d'eau par les parois, et sa décomposition ensuite. Mais alors on conçoit difficilement que l'hydrure ne se forme pas à une température inférieure au rouge.

On peut concevoir aussi que l'émetteur est une molécule formée de deux ou plusieurs atomes de zinc. Pour trancher la question le calcul pourrait être d'un grand secours.

J'ai fait des expériences en mettant au point l'image du tube sur la fente du spectrographe. On constate comme pour le mercure que le régime n'est pas le même en tous les points du tube, mais l'axe du tube est axe de symétrie.

Pour les régimes où la densité de vapeur est faible (régime de grand éclat) l'éclat du tube semble uniforme et cependant les raies d'étincelles existent surtout au bord. Mais pour les régimes de faible luminosité, il arrive fréquemment que le tube vu au bout présente des anneaux de couleurs différentes. Par exemple : au bord, anneau bleu, et au centre, couleur rose. Les spectres émis dans ces deux régions ne sont pas très différents comme nature : ce sont des spectres de régime à faible éclat, mais la répartition de l'énergie entre les raies existantes est différente.

CHAPITRE VI

Quelques remarques sur les tubes à décharges sans électrodes.

1. Phosphorescence du tube. — Reprenons le tube déjà considéré contenant du zinc et plaçons-le dans un four à 450° environ. On excite la vapeur qu'il contient par décharges sans électrodes et on prend soin de fermer le four pour ne pas être aveuglé par l'éclat du tube. Peu de temps après (de l'ordre de quelques secondes) on supprime l'excitation et on constate en ouvrant le four que le tube est fortement phosphorescent. Cette phosphorescence ne semble pas dépendre de la nature du corps contenu dans le tube. Elle se produit également, que le tube contienne du zinc ou de la vapeur de mercure à faible pression, ou de l'azote à faible pression. Ce phénomène semble général. Dans tous les cas étudiés, au moins autant que l'œil puisse en juger, le tube prend alors la même teinte bleu verdâtre. On ne peut pas attribuer ce phénomène à une luminescence du gaz ⁽¹⁾, car la partie la plus lumineuse est de beaucoup la tranche du tube.

2. Variations de la phosphorescence du tube en fonction de la température. — Pour faire cette étude, il est commode d'introduire dans le tube un gaz (par ex. : de l'azote) et non une vapeur saturante. Nous verrons en effet que cette phosphorescence dépend du régime d'excitation du gaz à l'intérieur

(1) Voir plus loin.

du tube et ce régime varie trop en fonction de la température si on emploie une vapeur saturante.

Si nous excitons le tube à froid, on n'observe pas de phosphorescence, elle commence à apparaître lorsque la température est de l'ordre de quelques centaines de degrés. A 450° , par exemple, elle est très visible, son intensité augmente quand la température augmente ; elle arrive à être suffisante pour permettre à un œil habitué à l'obscurité la lecture de gros caractères au voisinage du tube.

Quand la température augmente trop, le tube devient rouge par émission purement thermique et il est difficile de fixer la part qui revient à chaque phénomène.

Si, au moins jusqu'au rouge naissant, l'intensité de la phosphorescence augmente, par contre la durée diminue. Le phénomène ne cesse évidemment pas brusquement, mais avant de diminuer de façon appréciable la lueur semble se maintenir constante pendant un grand nombre de minutes.

Par exemple : vers 400° le phénomène reste visible pendant 10 à 15 minutes.

3. Variations de la phosphorescence avec l'excitation du gaz contenu dans le tube. — Avec des conditions électriques identiques dans le circuit oscillant, on peut obtenir des régimes d'excitation du gaz fort différents lorsque la pression de ce dernier varie. L'expérience prouve que, pour la vapeur de zinc comme pour la vapeur de mercure, la phosphorescence n'est intense que lorsque la vapeur donne un spectre d'étincelles (faible pression).

4. Phosphorescence du gaz. — Tout ce que je viens d'indiquer semble nettement se rapporter à la phosphorescence du quartz ; mais à côté de cela j'ai pu observer dans certains cas la phosphorescence du gaz, déjà signalé par J. J. Thomson. Sa durée est beaucoup plus faible que celle de la phosphorescence du quartz. Elle semble de l'ordre de la seconde,

même moins. Pour observer ce phénomène, on peut employer le dispositif suivant. On ferme l'ouverture du four avec un écran, et, au moyen d'un dispositif facile à imaginer, on l'enlève, un temps très court, après avoir supprimé l'excitation. On observe alors une faible lueur qui remplit tout le tube et disparaît comme un brouillard.

5. **Essais d'explication de ces phénomènes.** — Je pense que la phosphorescence du quartz est due à une sorte de bombardement cathodique des parois du tube par les électrons et les ions provenant du gaz excité.

Voici quelques raisons que l'on peut donner en faveur de cette idée :

1. Les phénomènes de phosphorescence du quartz sont beaucoup plus intenses, on peut même dire qu'ils n'existent pratiquement que lorsque le gaz donne un spectre d'étincelles. Comme, dans ce dernier cas, le gaz est beaucoup plus lumineux, on pourrait penser que la phosphorescence est due, non au changement de régime, d'excitation, mais au changement d'intensité des radiations émises ; la phosphorescence étant, dans ce cas, provoquée par le rayonnement émis. Afin de trancher la question, j'ai fait l'expérience suivante : le tube a été mis dans le four à une température suffisante pour que la phosphorescence soit très nette. Contre la paroi du tube avait été monté un dispositif d'étincelles condensées entre électrodes de zinc. Quand l'équilibre thermique était établi, j'ai fait fonctionner l'étincelle condensée. J'ai ouvert le four après avoir coupé le courant. Le rayonnement émis par l'étincelle de zinc condensé avait provoqué une légère phosphorescence, mais pas comparable à celle précédemment décrite.

2. En second lieu le choc des ions et des électrons contre les parois doit provoquer un échauffement de celles-ci, analogue à ce que l'on observe avec les rayons cathodiques. L'expérience prouve qu'avec le tube à décharges sans élec-

trodes ce phénomène existe et qu'il est même très net. On peut le voir facilement de la façon suivante : on enferme dans le tube précédemment décrit de la vapeur de mercure non saturante. Le tube est placé dans le four à la température de 200° , par exemple. Si la densité de vapeur enfermée dans le tube est telle que l'on obtienne le régime fournissant le spectre continu, l'élévation de température du tube provoquée par l'excitation est très faible. Elle peut être attribuée au passage du courant dans l'enroulement. Avec une puissance de l'ordre du demi-kilowatt dans le transformateur un régime d'équilibre s'établit lorsque l'élévation de température atteint 15 à 20° , le tube étant alors à 220° ⁽¹⁾.

Au contraire si la pression de vapeur saturante est telle que le spectre émis est le spectre d'étincelles, le tube ne tarde pas à s'échauffer et devient rouge en quelques minutes (toutes les conditions électriques restant les mêmes).

Ces résultats ne sont pas particuliers à la vapeur de mercure et au cours d'autres recherches (gaz rares) j'ai constaté que le tube s'échauffait énormément quand le gaz contenait des atomes ionisés.

3. Il est à prévoir que les ions contenus dans le tube, au moins ceux qui sont éloignés des parois, reprendront rapidement l'état neutre en émettant un rayonnement. On peut trouver là une explication de la fluorescence du gaz. Si, par un procédé quelconque, on augmente la densité des ions (donc densité du gaz) en un point du tube, ce point doit être le siège d'une fluorescence plus vive. On peut voir là une explication de l'expérience de J. J. Thomson et qui est la suivante : on « condense » la fluorescence du gaz en un point du tube, en touchant ce point avec un coton imbibé d'air liquide.

(1) Il y a lieu de tenir compte de ce phénomène lorsqu'on fait des expériences avec un tube contenant de la vapeur saturante, la tension maxima variant beaucoup au voisinage de ces températures.

4. Je rappelle un autre phénomène bien connu qui prouve également l'existence d'ions à l'intérieur du tube. Prenons un tube, excité par la méthode habituelle, et faisons varier uniquement la distance D des électrodes de l'éclateur. On constate que le tube s'illumine pour une distance D_1 des électrodes, si on coupe le courant pour le remettre immédiatement après, on constate que l'illumination peut avoir lieu pour des distances de D légèrement inférieures à D_1 .

5. Les tubes à décharges sans électrodes permettent d'observer de façon remarquablement nette l'adsorption des ions par les parois.

Prenons un tube contenant par exemple une petite quantité d'azote. Une partie probablement fort importante des ions formés à l'intérieur du gaz va se fixer contre les parois. La quantité d'azote diminue donc. Si elle était suffisamment faible, elle peut diminuer au point de rendre l'illumination impossible. Le tube a durci. En chauffant, les ions, probablement neutralisés, reviennent dans le tube. On peut se demander s'il s'agit réellement d'adsorption d'ions et non d'atomes ou de molécules. Il ne me semble pas que les ions soient les seuls à venir se fixer ainsi contre les parois (surtout si l'on songe à l'énorme adsorption de la vapeur d'eau par les parois de verre ou de silice) et que ce phénomène soit plutôt lié à une certaine polarité de la molécule. Néanmoins l'adsorption des gaz par les parois est grandement facilitée par la présence d'ions.

Un tube contenant un peu d'azote est excité pendant un temps très court, il s'illumine en donnant la couleur rose caractéristique. Il est ensuite mis au repos. De temps à autre (toutes les trois semaines par exemple) on l'excite à nouveau pendant un temps très court. On constate ainsi que pendant plusieurs mois l'illumination semble se produire dans des conditions très voisines. Ensuite, à un moment donné, on l'excite pendant plus longtemps. En 10 minutes environ (en ayant soin d'éviter une trop grande élévation de tempé-

ture) le tube a durci suffisamment pour rendre l'illumination impossible. Cet état de choses se prolonge pendant des semaines. Les ions ne quittent les parois que très lentement, mais il suffit de chauffer pour rendre au tube (au moins à première vue) son allure primitive.

La lenteur d'adsorption des gaz par les parois, lorsqu'il n'existe pas d'ions, a été utilisée dans une partie de ce travail. Pour purger un tube des gaz occlus dans les parois, il est nécessaire d'y faire le vide à la température du rouge pendant plusieurs heures. Si à ce moment on réintroduit de l'air, on peut se débarrasser pratiquement tout à fait de l'air qu'on vient d'introduire en y faisant ensuite le vide pendant quelques minutes seulement.

6. Je me suis demandé si on ne pourrait pas mettre en évidence le bombardement des électrons contre les parois par l'émission simultanée de rayons X. L'expérience a été faite en approchant une plaque enveloppée de papier noir du tube alors que ce dernier était soumis à une forte excitation électrique. Des poses de 5 et 10 minutes ont donné des résultats négatifs.

6. Effets chimiques. — Quelle que soit l'interprétation théorique que l'on donne, il est incontestable que le gaz excité se trouve dans un état d'activation chimique que ne possède pas l'atome neutre. Après plusieurs heures d'usage, le tube noircit : il y a attaque de la silice. Ceci est gênant d'une part pour les mesures quantitatives d'énergie (absorption sélective) et d'autre part, parce que ce noircissement est accompagné, dans le spectre d'émission des gaz, de raies de silicium et d'oxygène.

Ce phénomène est déjà connu, mais j'ai observé en outre ce qui suit : un tube a conservé pendant un grand nombre d'heures le même enroulement en hélice fixé par deux colliers voisins des extrémités. En démontant l'enroulement j'ai constaté que le noircissement du tube *avait aussi la*

forme hélicoïdale surtout au voisinage des colliers et *que les parties de tube situées juste sous les colliers étaient intactes alors que les faces terminales du tube étaient noircies*. Le tube était en silice fondu et contenait du zinc. Il est très difficile de dire si le noircissement se trouvait derrière les spires ou entre les spires. Le fait que la partie située sous les colliers est intacte semblerait indiquer que l'attaque a eu lieu entre les spires, peut-être sous l'influence du bombardement des ions soumis à un champ électrique et à un champ magnétique.

De telles actions chimiques sont indépendantes de toute interprétation, et il y aurait là pour la chimie physique un domaine de recherches peut-être très vaste.

Ces faits incitent à penser que dans certains cas au moins, l'adsorption par les parois est accompagnée de véritables transformations chimiques. Ceci expliquerait les quantités de gaz parfois très grandes qui sont adsorbées par les parois (ex. : tube de Moore à CO^2).

CONCLUSIONS

Ce travail a eu pour objet d'apporter une contribution à l'étude des spectres continus et des spectres de bandes émis par la vapeur de mercure et par la vapeur de zinc. Ces vapeurs contenues dans des tubes en silice fondue, portés à des températures uniformes connues, étaient excitées par décharges sans électrodes.

Mercure.

Pour le mercure, il a été fait une étude qualitative et une étude quantitative.

Etude qualitative. — L'étude qualitative a elle-même portée sur deux séries de recherches. Les unes faites avec de la vapeur de mercure sous la tension maxima, les autres à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante. Ces expériences ont fait apparaître l'existence de plusieurs spectres continus que l'on peut diviser en deux groupes.

PREMIER GROUPE. — Le premier groupe est obtenu lorsque la densité de vapeur est faible et l'excitation forte.

A très faible pression (tension maxima à 90°) le spectre continu apparaît comme un fond continu sur lequel se détachent les raies d'arc et les raies d'étincelles. Il s'étend depuis $\lambda = 0\mu 200$ environ jusqu'au rouge, et présente des renforcements d'intensité au voisinage de certaines raies.

Ce spectre ne semble pas influencé par une élévation de température de la vapeur excitée à condition que la pression

reste la même (vapeur non saturante). Avec de la vapeur saturante à 120° , le tube a toujours un grand éclat. Le fond continu qui est modifié se compose alors essentiellement d'une bande très dissymétrique débutant vers $\lambda = 0 \mu 2580$ ayant un maximum net pour $\lambda = 0 \mu 2537$ et décroissant ensuite lentement vers les courtes longueurs d'onde, et d'une bande, ayant même allure, débutant vers $0 \mu 2296$ ayant un maximum pour $0 \mu 2265$ et décroissant ensuite lentement vers l'ultra-violet.

DEUXIÈME GROUPE. — Une nouvelle élévation de température de la vapeur saturante, amène un changement brusque dans l'apparence du tube et dans le spectre continu obtenu. Ce dernier se compose alors :

1^o De bandes étroites situées à $\lambda = 0 \mu 2345$; $\lambda = 0 \mu 2483$ et $\lambda = 0 \mu 2540$.

2^o D'une grande bande continue, débutant brusquement au voisinage de la raie de résonance, et s'étendant sans discontinuité jusqu'au rouge où le spectre continu s'estompe graduellement. Ce spectre continu, analogue au spectre continu de fluorescence, présente divers maxima d'intensité :

pour : $\lambda = 0 \mu 2650$; $\lambda = 0 \mu 336$; $\lambda = 0 \mu 512$.

Dans deux régions où le spectre continu est minimum c'est-à-dire entre $\lambda = 0 \mu 365$ et $\lambda = 0 \mu 405$, d'une part, et $\lambda = 0 \mu 268$ et $\lambda = 0 \mu 310$, d'autre part, apparaissent des bandes diffuses dont les longueurs ont été déterminées.

L'influence de la température sur ce spectre a été étudiée. Aux environs de 600° , les bandes $\lambda = 0 \mu 2345$ et $\lambda = 0 \mu 2483$ ont disparu. La bande $\lambda = 0 \mu 2540$ subsiste. De la grande bande qui va de la raie de résonance jusqu'au rouge, ne reste que la partie ayant son maximum pour $\lambda = 0 \mu 336$ et dont l'intensité ne semble pas avoir diminué.

Étude quantitative. — L'étude quantitative a eu pour but de déterminer la répartition de l'énergie en fonction de la

longueur d'onde. Elle a été faite dans le cas de la vapeur saturante à 240° pour la grande bande allant de la raie de résonance $\lambda = 0 \mu 2537$ au rouge.

On a comparé, par une méthode de spectrophotométrie photographique, le rayonnement à mesurer avec un rayonnement connu. Les intensités cherchées étaient alors calculées en s'aidant des lois du noircissement des plaques photographiques, et en utilisant des enregistrements obtenus à l'aide d'un microphotomètre enregistreur. Les résultats ont été portés sur une courbe.

Une tentative a été faite pour calculer *a priori* la loi de répartition de l'énergie en fonction de la longueur d'onde. Les résultats sont d'accord avec l'expérience pour la partie visible, l'accord est moins bon pour la partie ultra-violette.

Zinc.

La vapeur saturante de zinc a été étudiée au moyen d'un dispositif analogue.

Avec le zinc, comme avec le mercure, on obtient un régime dit de grand éclat, et un régime dit de faible éclat.

Au premier correspond un spectre continu qui s'étend depuis le violet jusqu'à la limite d'absorption du quartz. Il n'existe, ni dans le rouge, ni dans le jaune. Si on chauffe, ce spectre continu s'étend de moins en moins loin vers les courtes longueurs d'onde et apparaissent entre $0 \mu 3980$ et $0 \mu 4890$ une série de bandes fines, que jusqu'à preuve du contraire, on peut attribuer à une molécule.

Au rouge vif le régime dit de faible éclat fournit un spectre de bandes très riches se détachant sur fond continu. Certaines longueurs d'onde ont été données. De $\lambda = 0 \mu 2983$ à $\lambda = 0 \mu 2750$ aucun spectre continu ni spectre de bandes. A partir de $0 \mu 2750$ débute un spectre continu sans trace de bandes. Il semble s'arrêter à la raie de résonance du zinc $\lambda = 0 \mu 2139$ et présente un maximum pour $\lambda = 0 \mu 2570$.

Ce travail se termine par quelques remarques sur la phosphorescence du tube de silice. Variations de la phosphorescence en fonction de la température, variation en fonction de l'excitation du gaz.

Enfin remarques sur l'action chimique de la vapeur de zinc excitée sur la silice du tube.

BIBLIOGRAPHIE

1. W. N. HARTLEY. — *Proc. Roy. Soc. (A.)* 76, p. 428 (1905).
2. J. S. VAN DER LINGEN et R. W. WOOD. — *Astrophysical Journal*, 54, p. 149 (1921).
3. LORD RAYLEIGH. — *Proc. Roy. Soc., A.* 111, p. 456 (1926).
4. WOOD. — *Phil. Mag.*, vol. 18, p. 240 (1909).
5. P. PRINGSHEIM et A. TÉRENIN. — *Zeits. f. Phys.*, 47, p. 330 (1928).
6. F. S. PHILLIPS. — *Proc. Roy. Soc. (A.)* 89, p. 39 (1913).
7. J. FRANCK et W. GROTRIAN. — *Zeits. f. Phys.*, 4, p. 89 (1921).
8. F. G. HOUTERMANS. — *Zeits. f. Phys.*, 41, p. 140 (1927).
9. LORD RAYLEIGH. — *Proc. Roy. Soc., A*, vol. 119, p. 349 (1928).
10. W. GROTRIAN. — *Zeits. f. Phys.*, 5, p. 148 (1921).
11. J. STARK et G. WENDT. — *Physik. Zeits.*, vol. 14, p. 562 (1913).
12. LORD RAYLEIGH. — *Proc. Roy. Soc., A.* 108, p. 262 (1925).
13. C. D. CHILD. — *Astrophysical Journal*, 55, p. 329 (1922).
14. DÉJARDIN. — *Ann. de Physique*, 8, p. 424 (1927).
15. J. KOWALSKI. — *Phys. Zeits.*, 15, p. 225 (1914).
16. J. K. ROBERTSON. — *Phys. Rev.*, 19, p. 470 (1922).
17. J. K. ROBERTSON, K. A. MAC KINNON et W. H. ZINN. — *Journal of the Optical Soc. of America*, 17, p. 417 (1928).
18. BALASSE. — *C. R.*, 184, p. 1320 (1927).
19. DUFFIEUX. — *Journal de Phys.*, 9, p. 61 (1928).
20. E. et L. BLOCH. — *Journ. de Phys.*, 4, p. 333 (1923).
21. BALASSE. — *C. R.*, 186, p. 310 (1926).
22. ESCLANGON. — *Journ. de Phys.*, 7, p. 52 (1926).
23. LORD RAYLEIGH. — *Proc. Roy. Soc. (A.)* 114, p. 620 (1927).
24. H. E. IVES. — *Journal of the Franklin Institute*, 197, p. 147 (1924) et 197, p. 399 (1924).
25. W. E. FORSYTHE et A. G. WORTHING. — *Astrophysical Journal*, 51, p. 147 (1925).
26. SCHWARZSCHILD. — *Astrophysical Journal*, 11, p. 89 (1900).
27. A. HAGENBACH et H. SCHUMACHER. — *Zeits. f. Wiss. Phot.*, 19, p. 142 (1919).
28. E. HULTHEN. — *C. R.*, 173, p. 524 (1921).
29. E. HULTHEN. — *Zeits. f. Physik.*, 11, p. 284 (1922).

30. A. KRATZER. — *Zeits. f. Physik.*, 13, p. 82 (1923).
 31. LORD RAYLEIGH. — Series of emission and absorption bands in the mercury spectrum. *Roy. Soc. Proc.*, A, vol. 116, p. 702 (1927).
 32. PONTE. — Sur divers spectres du mercure. *C. R.*, 186, 633 (1928).
 33. R. ROLLEFSON. — A possible origin of the band at 2540 in the spectrum of mercury vapor. *Phys. Rev.*, 35, p. 1177 (1930).
 34. H. VOLKRINGER. — Sur le spectre continu du mercure. *C. R.*, 183, p. 780 (1926).
 35. H. VOLKRINGER. — Spectre continu et spectre de bandes du mercure. *C. R.*, 185, p. 60 (1927).
 36. H. VOLKRINGER. — Sur le spectre continu du mercure. *C. R.*, 184, p. 150 (1927).
 37. H. VOLKRINGER. — Sur le spectre continu de la vapeur de mercure. [*C. R.*, 188, p. 321 (1929)].
 38. H. VOLKRINGER. — Spectres continus et spectres de bandes de la vapeur de zinc. *C. R.*, 186, p. 1717 (1928).
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Effet Raman et structure moléculaire.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 Mai 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

PLANCHE I
Thèse VOLKRINGER

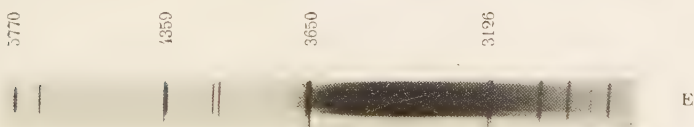
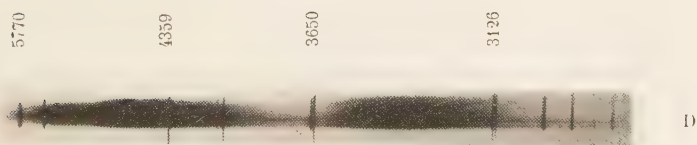
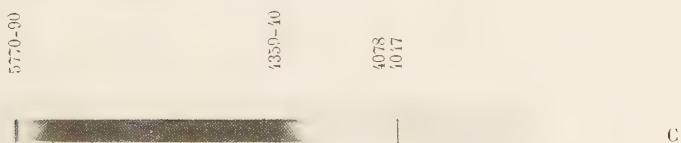
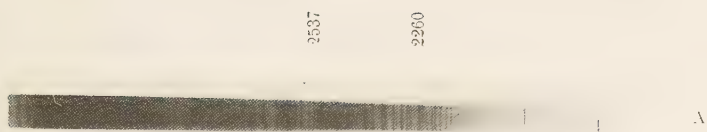


PLANCHE II
Thèse VOLKRINGER

